Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Karlsruhe, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Neunundsiebenzigster Band.

Mit 29 Figuren im Text und 8 Tafeln.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

1913.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. November 1912.

Seite

N. M. Wittorf, Vorläufige Versuche über primäre Kristallisation und nachfolgende physikalisch-chemische Umwandlungen im Systeme: Eisen-Kohlenstoff mit über 4 % Kohlenstoff. Mit 10 Figuren im Text und 8 Tafeln. (9. April 1912.) 1

H. von Wartenberg, Über die Reduktion der Kieselsäure. Mit 3 Figuren im Text. (28. September 1912.) 71

B. Kuriloff, Über die Natur der Pseudolösungen. (5. Oktober 1912.) . 88

Wilhelm Prandtl, Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. II. (6. Oktober 1912.) 97

Druckfehlerberichtigung 124

Heft 2.

Ausgegeben am 24. Dezember 1912.

E. T. Allen und J. L. Crenshaw, Die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber. Mit 8 Figuren im Text. (12. August 1912.) . . . 125

W. M. Thornton jr., Die Bestimmung von Titan in Gegenwart von Eisen. (26. Juli 1912.) 190

E. Höst Madsen, Über die Darstellung und Untersuchung von Silberoxyd. (18. September 1912.) 195

W. Bachmann, Über einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure. Mit 1 Figur im Text. (29. Oktober 1912.) . . . 202

W. Prandtl und H. Manz, Über die Darstellung von Vanadinmetall. III. (29. Oktober 1912.) 209

H. S. van Klooster, Über das System Zinn und Jod. Mit 2 Figuren im Text. (1. November 1912.) 223

W. Reinders und S. de Lange, Das System Zinn-Jod. Mit 1 Figur im Text. (11. November 1912.) 232

K. Endell und R. Rieke, Über die Umwandlungen des Kieselsäureanhydrids bei höheren Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text. (9. November 1912.) 239

F. Halla, Zur Kenntnis der Thoriumverbindungen. (18. Oktober 1912.). 260

B. Bleyer und Br. Müller, Über Berylliumphosphate. (11. November 1912.) 263

263144

Seite

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 16. Januar 1913.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913. (8. Dezember 1912.) 277

G. Oddo und Anna Mannessier, Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie und seine Anwendungen. VIII. (9. August 1912.) 281

A. Rosenheim und J. Felix, teilweise nach Versuchen von J. Pinsker, Über Molybdänsäureaquate und einige Polymolybdänate. VII. (9. November 1912.) 292

G. Jantsch und A. Grünkraut, Über die Salze der seltenen Erden mit den Oxykarbonsäuren. I. (17. November 1912.) 305

G. Hirschfeldt Hansen, Über einen Zusammenhang zwischen den Atomvolumina der Elemente und ihrer Fähigkeit Komplexverbindungen zu bilden. (16. November 1912.) 322

P. Artmann, Über Uranyljodate. (16. November 1912.) 327

L. Wunder, Über Ultramarinverbindungen. II. (29. November 1912.) . 343

F. Tauchert, Über die Bildung von Unterphosphorsäure bei der Cornebschen Reaktion. (4. Dezember 1912.) 350

K. Bhaduri, Natrium-Silberthiosulfat mit Acetylen-Silberacetylid. (26. Oktober 1912.) 355

F. Wirth, Über die Löslichkeit des Berylliumsulfats in Wasser und Schwefelsäure. Mit 1 Figur im Text. (17. Dezember 1912.) . . 357

F. Wirth, Die Löslichkeit des Aluminium- und Eisensulfats in Schwefelsäure. Mit 1 Figur im Text. (17. Dezember 1912.) 360

N. A. Orlow, Über Berylliumchromate. (14. November 1912.) 365

F. Richarz, Erklärung zu meiner Abwehr an Herrn Bornemann. (18. Dezember 1912.) 368

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 79.

Vorläufige Versuche über primäre Kristallisation und nachfolgende physikalisch-chemische Umwandlungen im Systeme: Eisen-Kohlenstoff mit über 4% Kohlenstoff.

Von

N. M. Wittorf.[1]

Mit 10 Figuren im Text und 8 Tafeln.

Einleitung.

Die übereutektischen Eisen-Kohlenstofflegierungen sind nicht nur von praktischer Bedeutung, sondern auch von großem theoretischen Interesse, und zwar als Beispiel eines binären Systems, dessen Komponenten scheinbar eine endothermische Verbindung bilden, die aus der flüssigen Phase auskristallisiert. Der einfachste Typus eines Schmelzdiagramms (siehe am Schlusse dieser Arbeit, Fig. 1)[2] ist bekanntlich zuerst von Bakhuis Roozeboom[3] auf theoretischem Wege abgeleitet worden.

Die Gerade KL stellt die charakteristische Eigentümlichkeit dieses Schemas im Vergleich mit dem gewöhnlichen Schmelzdiagramm mit einem offenen Maximum dar.

Bei der Temperatur dieser Geraden zerfallen die Kristalle der chemischen Verbindung in die flüssige Phase K und in äquivalente Menge von Kristallen der Komponente B.

Dieser Vorgang bringt es mit sich, daß die Schmelzen von S bis B, die bei der eutektischen Temperatur auf der Geraden mf zu einem Konglomerat von Kristallen der Verbindung und der Komponenten B erstarrten, wiederum flüssig werden und in den flüssig-festen Komplex $L_k + B_s$ übergehen.

Eine weitere Abkühlung der flüssigen Phase hat zur Folge die Ausscheidung der Kristalle B, wobei die Zusammensetzung der flüssigen Phase sich längs der Geraden KE ändert bis zu der Temperatur des eutektischen Punktes E, der der vollständigen Er-

[1] Aus dem Journ. d. Russ. Chem. Ges. **43** (1911) in Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

[2] Sämtliche Figuren sind am Schlusse dieser Arbeit zusammengestellt.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **53**, 449. Siehe auch: „Theorie der Legierungen" von N. M. Wittorf, S. 79 und 134.

starrung der flüssigen Phase E zum eutektischen Aggregat $A + B$ entspricht.

Die Struktur einer beliebigen Legierung von A mit B ist also, falls die Kristallisation stabil verläuft, dieselbe, wie die Struktur eines Gemisches zweier kristallinischer Körper, die keine chemische Verbindung ausscheiden. Bei einem metastabilen Kristallisationsverlaufe dagegen ist der Unterschied in der Struktur dieser Legierung sehr scharf.

Wenn z. B. die Schmelzen, die bei der Geraden mf erstarren, das Temperaturgebiet, das von den Geraden KL und EF begrenzt ist, so rasch durchschreiten, daß der Prozeß bei der Geraden KL noch nicht eintreten kann, dann behalten sie die Struktur, die der Fläche $mfLS$ entspricht, d. h. die Grundmasse besteht aus dem Eutektikum $S + B$, das von den Kristalliten der Verbindung S oder der Komponente B durchsetzt ist, je nachdem die Ordinate der mittleren Zusammensetzung links oder rechts von Punkt e durchgeht.

Werden die Schmelzen, die längs der Kurve $S''K$ zu kristallisieren beginnen, abgeschreckt, so kann die Struktur der Reguli in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze und von der Kristallisationskonstante der Komponente B verschiedene Formen aufweisen.

Wenn der Körper B bei den Schmelzen, die durch die Kurve KE bestimmt sind, sich leicht unterkühlen läßt, so wird die bei dem stabilen Teil $S''K$ der Kurve $S''KE$ beginnende primäre Kristallisation der Verbindung S sich auch längs des metastabilen Teils KE' fortsetzen und mit der Bildung eines metastabilen Eutektikums $A + S$ (Punkt E') endigen. Falls nun die Kristallisationskonstante von B sehr groß gegenüber der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze ist, so kann die primäre Kristallisation der Verbindung S unterhalb der Geraden KL aufhören und deshalb beginnt die Ausscheidung der Kristallite B, welche die bereits früher gebildeten Kristalle der Verbindung bedecken.

Diese Schicht des Stoffes B wird ununterbrochen bis zu dem Temperaturpunkt E anwachsen, der der Bildung des stabilen Eutektikums $A + B$ entspricht. In der erstarrten Schmelze treten jetzt drei Strukturelemente auf: die Hauptmasse besteht aus dem Eutektikum $A + B$, in welchem die Kristalliten der Verbindung, umgeben von der Schicht B, verteilt sind.

Unter den Bedingungen, die zwischen den eben angeführten liegen, kann der Fall eintreten, daß unterhalb der Geraden KL

eine gleichzeitige Kristallisation der Verbindung S und der Komponente B längs der Kurven KE' und KE stattfindet. Infolge dieses Prozesses werden die primären Bildungen der Verbindung S von der eutektischartigen aus den Kristalliten S und B gebildeten Komponente umgeben, die in die wirklichen Eutektika $A + S$ und $A + B$ oder in das eine von diesen übergeht.

Eines der Elemente dieser beiden Eutektika erweist sich als das Pseudoeutektikum $S + B$. Daher scheinen bei mikroskopischer Untersuchung eines Schliffes von solchem Material — indem man denselben mit einem Reagens anätzt, welches A und B in gleichem Maße angreift und gegenüber S wirkungslos ist —, das Pseudoeutektikum $B + S$ und das Eutektikum $A + S$ vollkommen identisch zu sein.

Wir haben uns bei der Erörterung der Strukturen, die durch metastabile Kristallisationsvorgänge bedingt sind, welche bei Gemischen zweier Komponenten, die den Grundbedingungen des Roozeboomschen Diagramms Genüge leisten, vorkommen können, aus dem Grunde lange aufgehalten, weil man bei experimentellen Untersuchungen von Eisen-Kohlenstofflegierungen mit mehr als 4 % Kohlenstoff derartigen Strukturen nicht selten begegnet.

Das Auftreten eines offenen Maximums in dem betrachteten Schema ist theoretisch in allen den Fällen notwendig, bei denen zwei Komponenten Kristalle nur einer einzigen Verbindung auszuscheiden vermögen.

Mit Hilfe der graphischen Darstellung des thermodynamischen Potentials von van Alkemade[1] und Bakhuis Roozeboom[2] läßt sich leicht zeigen, daß Gemische zweier Elemente, die nicht weniger als zwei endothermische Verbindungen bilden, auch nach dem Schema mit einem bedeckten Maximum kristallisieren können. Eines der einfachsten Diagramme, die diesem Fall entsprechen, ist in Fig. 2 angeführt. Ein ähnliches etwas modifiziertes Diagramm erhält man, wie weiter unten gezeigt wird, auch bei dem übereutektischen Teil des Eisen-Kohlenstoffsystems. Das bedeckte Maximum S_2'' entspricht dem Zementit.

Nach der Veröffentlichung des bekannten Eisen-Kohlenstoffdiagramms von Roozeboom[3] erschien eine ganze Reihe neuer Diagramme, die sich von dem Roozeboomschen hauptsächlich dadurch unterscheiden, daß sie unter Zugrundelegung der Moissanschen Auf-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 289.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 385.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 437.

fassung konstruiert sind. Moissan[1] betrachtet den Zementit als eine endothermische Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen und die aus seinen Molekülen gebildeten Kristalle als Phase, die bei allen Temperaturen metastabil ist und daher unter Ausscheidung von Graphit zu zerfallen vermag. Letzteres ist eine stabile Phase, die sich, falls die Abkühlung ziemlich langsam vor sich geht, aus dem geschmolzenen übereutektischen Gemische ausscheiden muß. Graphisch lassen sich diese Verhältnisse durch zwei Schmelzkurven ausdrücken; sie sind in den Diagrammen von Heine,[2] Charpi,[3] Benedix[4] und Howe[5] angeführt.

Wüst[6] und Goerens,[7] die eine Reihe Roheisen metallographisch untersucht haben, gelangten zum Schlusse, daß Graphit sich niemals aus der flüssigen Phase primär ausscheidet, sondern daß stets Zementit zuerst auskristallisiert und, falls die Abkühlung nicht zu rasch erfolgt, unter Bildung von Graphit zerfällt. Aus diesem Grunde ist auf den Diagrammen dieser Forscher die Schmelzkurve des Graphits gänzlich ausgelassen.

Eine ganz andere Ansicht über die primäre Kristallisation der übereutektischen Eisenschmelzen vertritt A. A. Beikow.[8] Er nimmt nämlich an, daß die erwähnte Kristallisation von einer Ausscheidung fester Lösungen des Eisens in Kohlenstoff begleitet wird. Der Vorgang des Zerfalles dieser vermutlichen Lösung ist zwar von A. A. Beikow durch eine entsprechende Gleichung geschildert worden, leider fehlt auf seinem Diagramme die graphische Darstellung dieses Prozesses. Man bekommt daher den sonderbaren Eindruck, als ob das Lösungsgebiet des Eisens in Kohlenstoff (Moissonit) sich ununterbrochen bis zur Grenzkurve der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Eisen erstreckt, was offenbar unmöglich ist.

In sämtlichen oben erwähnten Diagrammen sind die Schmelzkurven des Zementits und die des Graphits (oder der festen Lösung) so durchgeführt, daß sie der Ordinate, die 5.5 % Kohlenstoff bei etwa 1250° entspricht, begegnen sollen. Diese Temperatur wurde von Mannesmann zu 1200°, von Osmond zu 1260° und endlich von

[1] *Compt. rend.* **124**, 716.
[2] *Z. f. Elektrochem.* **10**, 491.
[3] *Compt. rend.* **141**, 949.
[4] *Metallurgie* **3** (1906), 369.
[5] *Metallurgie* **6** (1909), 65.
[6] *Metallurgie* **6** (1909), 512.
[7] *Metallurgie* **4** (1907), 137.
[8] *Journ. russ. metallurg. Ges.* **6** (1910), 349.

R. Austin[1] zu 1290° ermittelt. Nach der angegebenen Richtung der Schmelzkurven beider Kristallphasen, die sich aus den übereutektischen Schmelzen ausscheiden, müßten diese Kurven an die Ordinate der Zusammensetzung des Zementits (6.6 % C) nicht oberhalb 1400° herankommen.

Diese Schlußfolgerung läßt sich sehr schwierig mit den Beobachtungen von Moissan über die Kristallisation kohlenstoffreicher Schmelzen in Einklang bringen.

In einer Abhandlung von Moissan[2] über die Synthesen und Eigenschaften des Eisenkarbides Fe_3C findet sich eine sehr wichtige Angabe: „Beim Schmelzen im elektrischen Ofen schwedischen oder reinen Eisens in Gegenwart von Zuckerkohle beobachtet man, daß mit steigender Temperatur die Beweglichkeit der Schmelze geringer wird. Bei einer Temperatur, die sehr nahe dem Schmelzpunkte des Titans (etwa 2000°) liegt, wird der Inhalt des Kohlentiegels so zähe, daß er selbst beim Umkippen des Tiegels nicht ausfließt. Sobald aber die Temperatur etwas gesunken ist, wird das Metall wiederum flüssig und fließt wie das Wasser."

Nach den neueren Anschauungen läßt sich das Dichtwerden der Schmelze bei erhöhter Temperatur durch die Kristallisation irgend eines endothermischen Karbids oder durch die Bildung von Graphit, — einer Phase, die sich im flüssigen Metalle weniger löst, als Zuckerkohle —, erklären.

Letzteres ist sicherlich unzutreffend; denn hätte sich Graphit ausgeschieden, so wäre ein nachheriges Schmelzen unmöglich. Es muß also die Bildung irgend eines Karbids als Ursache des Dichterwerdens des flüssigen Eisens bei zunehmender Temperatur und gleichzeitiger Sättigung mit Kohle angesehen werden.

Ferner wird, nach Moissan, das Flüssigwerden der schon dicht gewordenen Schmelze von Graphitbildung begleitet; dies ist aber nur dann möglich, wenn der Karbid bezüglich der Phasen, die sich bei seinem Zerfalle bilden, eine endothermische Verbindung ist.

Die bei erhöhter Temperatur zunehmende Zähigkeit des Metalls, die hervorgerufen wird durch das Wachsen der Karbidkristalle, und das Ausbleiben von Graphit beweisen zweifellos, daß bei der Temperatur der Moissanschen Versuche die Löslichkeitskurve des Graphits metastabil ist, d. h. sie verläuft unterhalb der Löslichkeitskurve des Karbids.

[1] Contribution p. 382.

[2] *Compt. rend.* **124**, 716.

Vergleicht man die Schlußfolgerungen, die sich aus den wertvollen Beobachtungen des berühmten französischen Chemikers ergeben, mit den Resultaten der obigen Diskussion der Schmelzdiagramme von binären Systemen, deren Komponenten eine oder zwei endothermische Verbindungen bilden, so tritt die Analogie zwischen den Prozessen, die für theoretische Diagramme charakteristisch sind, und den von MOISSAN beim Schmelzen von Eisen mit Kohle beobachteten Erscheinungen deutlich zutage.

Die Untersuchungen von WÜST,[1] GÖRENS[2] und GÖRENS u. GUTOWSKI[3] über die Bildung von Graphit in Roheisen, welches bis zu 4.8 % Kohlenstoff enthält, ergaben mit Sicherheit, daß Graphit in diesen Eisensorten sekundär und zwar als Zerfallsprodukt einer oder mehrerer Kohlenstoffphasen vorkommt. Diese Autoren sind der Meinung, daß das Auftreten von Graphit stets mit einem Zerfall des Zementits (Fe_3C) verbunden ist. In einer seiner Abhandlungen führt GÖRENS[4] ein Photogramm eines ungeätzten Schliffes aus Roheisen an, das bei hoher Temperatur und durch langsames Abkühlen im Giroofen dargestellt wurde. Dieses Roheisen enthielt etwa 7.5 % Kohlenstoff. Der Verfasser dieser Abhandlung macht darauf aufmerksam, daß in diesem Materiale zwei Kristallarten des Graphits vorkommen, ferner darauf, daß die grobkörnigen Anhäufungen des letzteren von einer Metallzone umgeben sind.

Die von MOISSAN beobachteten Erscheinungen geben somit Grund zu der Annahme, daß die übereutektischen Eisen-Kohlenstoffschmelzen bei sehr hohen Temperaturen zu kristallisieren beginnen, wobei sie nicht Graphit, sondern irgend eine unbekannte Phase mit großem Kohlenstoffgehalt ausscheiden. Diese Schmelzen scheiden auch in der Nähe der eutektischen Temperaturen keinen Graphit aus. Bezüglich der Kristallphase, die sich bei den zwischenliegenden Temperaturen ausscheidet, ist nichts Bestimmtes bekannt.

Zur Entscheidung der Frage über die Art, Reihenfolge und Entwickelung der Kristallphasen, die beim Abkühlen der Eisenschmelzen mit mehr als 4.2 % Kohlenstoff auftreten, ist ein systematisches Studium in möglichst weiten Grenzen der Kohlenstoffkonzentrationen erforderlich.

Dieses Studium würde die chemische Beschaffenheit des Zemen-

[1] *Metallurgie* **6** (1909), 512.
[2] *Metallurgie* **3** (1906), 175.
[3] *Metallurgie* **5** (1908), 137.
[4] *Metallurgie* **4** (1907), 137.

tits endgültig feststellen und in das vollkommen dunkle „Überzementitgebiet“ mit seinen bis jetzt unbekannten Karbiden eine Einsicht gewähren.

Mit der Einführung elektrischer Öfen zur Herstellung von Eisenmaterialien ist die Frage nach diesen Karbiden nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch von außerordentlicher Bedeutung für die Metallurgie der Eisen-Kohlenstofflegierungen, da man im elektrischen Ofen Temperaturen bis zu 2000° und mehr erreicht, Temperaturen, bei denen die molekulare Aggregation des Eisens und des Kohlenstoffs in der flüssigen Schmelze von derselben Art, wie bei den hochgekohlten übereutektischen Gemischen sein kann. Könnte man nun in diesen Schmelzen andere Karbide außer Zementit nachweisen, so wären wir berechtigt, auch in den untereutektischen und nicht zu langsam abgekühlten Schmelzen eine kompliziertere molekulare Zusammensetzung ihrer γ-Phase zu erwarten, als zurzeit angenommen wird.

Aus den vorliegenden Untersuchungen von N. S. Kurnakow und S. F. Żemżuczny,[1] W. N. Smirnow[2] und G. G. Urasow[2] wissen wir, daß die Härte kristallinischer Lösungen sich unaufhörlich und scharf ändert, sobald unter ihnen eine chemische Verbindung auftritt. Es ist kaum wahrscheinlich, daß die Moleküle der Eisenkarbide, die sich ihrer Zusammensetzung nach von dem Zementit unterscheiden, die Eigenschaften der γ-Phase (Austenit) in gleicher Weise wie die Zementitmoleküle verändern. Von diesem Gesichtspunkte aus gewinnen die Grenztemperaturen der Erhitzung eines flüssigen Metalls und seine Abkühlungsdauer noch vor dem Kristallisationsbeginn eine außerordentliche praktische Bedeutung. Vielleicht wäre die Verschiedenheit in den Eigenschaften des elektrischen und des gewöhnlichen Stahls auf diese Erscheinungen zurückzuführen.

Infolge der Notwendigkeit überaus hoher Temperaturen war die Ausführung der oben erwähnten Versuche auf laboratoriumsmäßigem Wege mit Schwierigkeiten verbunden. Es schien mir daher zweckmäßiger, diese Versuche unter möglichst einfachen Bedingungen anzustellen, ohne auf besondere Genauigkeit bei der Fixierung der kritischen Temperaturen Gewicht zu legen, aber sie um so mehr in einer Anordnung durchzuführen, die es gestattete, nach Möglichkeit alle Umwandlungen unmittelbar zu verfolgen, die in der erkaltenden Schmelze vor sich gehen.

[1] N. S. Kurnakow und S. F. Żemczużny, *Journ. russ. chem. Ges.* **40**, 1067.

[2] *Journ. rnss. chem. Ges.* **43**, 725. 752.

Einige vorläufige Schmelzversuche in einem kleinen Kryptolofen (die Beschickung des Magnesittiegels betrug 50—200 g Eisen) zeigten, daß man den Versuch auch im offenen Tiegel vornehmen kann, ohne eine Oxydation des Metalls befürchten zu müssen, wenn man nur den Tiegel vor dem Eintragen der zu schmelzenden Masse oberhalb des Schmelzpunktes des Eisens erhitzt. Bei kohlenstoffreichen Schmelzen ist diese Maßregel nicht notwendig.

Das Schmelzen im offenen Tiegel gestattete die Temperatur der Oberfläche des Metalls mittels des Lichtpyrometers von Féry[1] zu bestimmen: bei einiger Übung ist es sehr leicht und bequem, den Beginn der Kristallisation abzupassen, weil nämlich in dem Fernrohre des Pyrometers die klare Oberfläche der flüssigen Schmelze sehr gut sichtbar ist, und auf ihr das Auftreten und das Anwachsen der Kristallisationsmittelpunkte sehr deutlich verfolgt werden können.

Bei Temperaturen von etwa 2000° beträgt die Abweichung in den Ablesungen nicht mehr als $\pm$ 15°. Der Beginn der Kristallisation des elektrolytischen Kupfers ergab sich nach einmaligem Schmelzen zu 1088°, und nach zweimaligem zu 1062°. Die Temperatur des Kristallisationsbeginns von Demidoweisen wurde bei einem Versuche zu 1542°, beim zweiten, der nach zwei Monaten ausgeführt wurde, zu 1534° ermittelt. Diese Genauigkeit der Temperaturmessungen war für meine beiläufigen Versuche jedoch vollkommen ausreichend.

Der offene Tiegel gestattete auch den Verlauf des Schmelzens und sämtliche Veränderungen auf der Oberfläche des Metalls selbst bei 2600° zu verfolgen.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche dienten sehr reiner, pulverförmiger Graphit von Kahlbaum und reines Demidoweisen, welches mir mein Kollege N. T. Belajew in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte; es enthielt:

0.1 %	Kohlenstoff
0.14 %	Silicium
0.22 %	Mangan
0.043 %	Phosphor
0.019 %	Schwefel.

Sobald das Eisen geschmolzen war, wurde Graphit in kleinen Portionen in den Tiegel eingetragen. Der Graphit ging sehr schnell

[1] Siehe Exposition Franco-Britannique 1908. Groupe V. Electricité et instruments des Précision et d'Optique M. Charles Féry, p. 44, Fig. 17.

in Lösung, so daß nach 20—30 Minuten Sättigung eingetreten war. War die Temperatur nicht höher als 1700°, so enthielt die Schmelze, nachdem sie $1^1/_2$ Stunden mit überschüssigem Graphit und unter stetigem Rühren erhitzt war, nicht mehr als 4.93 % Kohlenstoff.

Diese Versuche zeigten nun, daß für eine weitere Sättigung des Eisens mit Kohlenstoff Temperaturen von 2000° und höher erforderlich sind. Da die Kryptolöfen, die ich herstellen konnte, für so hohe Temperaturen nicht geeignet waren, so mußte ich zur Anwendung elektrischen Bogenlichts übergehen. Ich bediente mich eines gewöhnlichen Ofens mit zwei vertikalen Kohlenelektroden.

Der vertikale Durchschnitt des Apparates ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die untere Elektrode *a* war in den Boden des Heizraumes eingeführt, welcher mit feuerbeständiger Masse *b* ausgekleidet war. Auf das Ende der Kohle *a* wurde ein Kohlezylinder *c* gestellt, so daß sich die Tiegelöffnung auf gleichem Niveau mit der oberen Fläche des Ofens befand. Der ringförmige Raum *d* war mit Kryptol ausgefüllt. Der Kryptol schützte den Tiegel vor Abbrennen, verbesserte den Kontakt desselben mit der Elektrode *a* und erteilte dem Tiegel eine so stabile Lage, daß sein Inhalt selbst dann noch tüchtig durchgerührt werden konnte, wenn er zähflüssig zu werden begann.

Die zweite Kohlenelektrode *k* konnte mittels der Schraube *p* vertikal verschoben werden. Die an die äußere Wand des Ofens mit Klammern befestigte Richtstange gestattete die Kohle *k* im Tiegel von dem einen Rande zum anderen zu bewegen. Letztere Vorrichtung ermöglichte Proben aus der flüssigen Schmelze selbst bei der Badtemperatur von 2400° zu entnehmen, ohne den Lichtbogen zu unterbrechen. Wird nämlich bei so hohen Temperaturen der Lichtbogen unterbrochen, so kühlt sich die Schmelze, die mehr als 7 % Kohlenstoff enthält, rasch ab, besonders wenn das Gewicht des angewandten Eisens 150 g nicht übersteigt. Die zugespitzte Form der Elektrode *k* bewirkte ein gleichmäßiges Erhitzen des Metalls, indem sie das Überspringen des Lichtbogens von der Oberfläche der Schmelze auf die Seitenwände des Tiegels verhinderte. Beim Verbrauch von 240—250 Amp. gelang es eine Schmelze von 50 g auf 2600° zu erhitzen und diese Temperatur während 15—30 Minuten konstant zu halten. In dem Temperaturbereich von 2000—2400° betrug die Dauer des Schmelzprozesses bei manchen Gemischen eine, zwei und sogar drei Stunden.

Das Pyrometer wurde so gestellt, daß die Kante des vorderen

Prismas sich etwa 1 m oberhalb des Ofenrandes und etwa 15—20 cm seitwärts von der Tiegelachse befand. Außerdem war der Apparat durch Asbestplatten vor Erhitzung und Beschädigung geschützt.

Bei dieser Anordnung wurden mehr als 30 Schmelzprozesse ausgeführt. Es zeigte sich, daß nur unterhalb 2000° Graphittiegel benutzt werden konnten, denn bei 2000° und höher verbrannte der Tiegel rasch, wobei das Metall eine beträchtliche Menge (bis zu 1.54 %) Silicium absorbierte.

Dagegen schwankte der Siliciumgehalt in den Legierungen, die in Kohlentiegeln hergestellt waren, von 0.17 bis zu 0.22 %, d. h. sie enthielten dieselbe Siliciummenge wie das Ausgangsmaterial. Der Mangangehalt derselben betrug nicht mehr als 0.1 %.

Die Ausgangsmaterialien enthielten nur Hundertstelprozente Phosphor und Schwefel. In Anbetracht dessen, daß meine Versuche eigentlich Vorversuche sind, dürfen die von mir erhaltenen Proben wohl als reine Eisen-Kohlenstofflegierungen angesehen werden.

Die thermischen und Mikrostrukturuntersuchungen ergaben, daß die Erstarrungserscheinungen der Eisen-Kohlenstofflegierungen rechts vom eutektischen Punkte ziemlich kompliziert sind, so daß ein genaues Studium derselben viel Zeit und Mühe beansprucht. Immerhin gestatten die schon erhaltenen Resultate eine Vorstellung zu gewinnen von der primären Kristallisation und den Umwandlungen innerhalb der Schmelzen, die bis zu 30 % Kohlenstoff enthalten, sowie die entsprechenden kritischen Temperaturen annähernd anzugeben. Aus diesem Grunde schien es mir angebracht, die von mir erhaltenen Versuchsergebnisse zu veröffentlichen.

Von dem umfangreichen Beobachtungsmaterial will ich vorläufig nur die typischen Versuche und die am meisten charakteristischen Strukturen der von mir untersuchten Schliffe mitteilen.

Kapitel I.

Die primäre Komponente und die Schmelzkurve der 6—30 % Kohlenstoff enthaltenden Legierungen.

Die primäre Struktur der Eisenlegierungen mit mehr als 6.6 % Kohlenstoffgehalt muß in erster Linie davon abhängig sein, ob das Eisen bei hohen Temperaturen außer dem Zementit noch irgend ein kohlenstoffreichender Karbid zu bilden vermag. Ist der Zementit das einzige bei hohen Temperaturen auskristallisierende Karbid, so muß in den betreffenden Legierungen auch primäre Graphit vorhanden sein.

Nimmt man ferner an, daß Zementit die einzig mögliche und dazu noch eine endothermische Verbindung sei, und daß seine Kristalle in dem Temperaturbereiche ihrer primären Bildung stabil sind, so ist theoretisch notwendig, daß der stabile Teil der Schmelzkurve des Zementits ein Maximum haben muß und daß folglich der Schnittpunkt dieses Kurvenstückes mit der Kristallisationskurve des Graphits auf der Ebene des Eisen-Kohlenstoffdiagramms rechts von der Ordinate liegen muß, die 6.6 % Kohlenstoff entspricht.

Sind aber die Kristalle des Karbids Fe_3C bei allen Temperaturen metastabil, so muß seine Schmelzkurve (*a b c* Fig. 4) unterhalb der Schmelzkurve (*d e*) des Graphits verlaufen.

Aus Fig. 4 geht deutlich hervor, daß links von der Ordinate *b b* schon durch eine geringe Unterkühlung der Schmelze eine gleichzeitige Kristallisation des Graphits und des Zementits verursacht wird.

Bei den hohen Temperaturen, die den betreffenden Kurven entsprechen, erscheint es kaum möglich, durch rasches Abkühlen die Graphitausscheidung vollständig zu unterdrücken.

Die Schmelzen, die bedeutend mehr als 6.6 % Kohlenstoff enthalten, müssen bis zum Temperaturmaximum *b* Graphit ausscheiden, erst bei weiterem raschen Abkühlen wird die oben erwähnte gleichzeitige Kristallisation von Graphit und Zementit eintreten, wodurch die erstarrte Schmelze eine dem Eutektikum ähnliche Struktur bekommen wird.

Macht man nun die Annahme, daß Eisen bei hohen Temperaturen die Kristalle einer endothermischen Verbindung zu bilden vermag, die kohlenstoffreicher ist als Zementit, so muß man folgern, daß das Maximum der Schmelzkurve des Karbids Fe_3C sowohl ein offenes, wie auch ein verdecktes (siehe Fig. 2) sein kann, und daß die Schmelzkurve des Graphits unterhalb der Schmelzkurven beider Karbide liegen wird.

Das Hauptmerkmal für die Struktur solcher Legierungen, die im Stabilitätsgebiete ihrer primären Ausscheidungen abgeschreckt worden sind, ist das Fehlen von primärem Graphit; so lange nämlich die Schmelze nicht mehr Kohlenstoff enthält, als zur Bildung des vermutlichen Karbids erforderlich ist, kann in ihr kein Graphit vorhanden sein.

Je nachdem der eine oder der andere der oben angeführten Fälle zutrifft, müssen auch die Versuchsbedingungen verschieden getroffen werden. Da nun die Löslichkeit des Graphits, wie erwähnt, bis 1700° nur langsam steigt, so schien es mir am zweck-

mäßigsten, sofort zu dem oberhalb 2000° gelegenen Temperaturgebiet überzugehen.

Zu diesem Zwecke wurde ein mit 70 g Eisen und 22 g Graphit gefüllter Kohlentiegel in den oben (Fig. 3) beschriebenen Ofen gestellt. Bei einem Lichtbogen von 75° Ampère wurde das von Graphit umgebene Eisen in 3 Minuten geschmolzen. Die Graphitufer des Metallsees bröckelten allmählich ab und lösten sich zusehends im Eisen auf. In dem Maße, wie sich das Eisen mit Graphit sättigte, verzögerte sich der Prozeß und zu seiner Beschleunigung wurde die Temperatur gesteigert; bei 150 Amp. zeigte das Pyrometer nach 12 Minuten seitlich vom Lichtbogen 2000°.

Die weitere Sättigung wurde bei derselben Stromstärke fortgesetzt. In diesem Versuchsstadium wurde der Graphit *c* (Fig. 5) mittels eines Kohlenstäbchens von den Tiegelwänden entfernt und auf die stark konvexe Oberfläche des geschmolzenen Metalls geworfen und die Masse solange durchgerührt, bis sich der oben schwimmende Graphit vollständig löste. Nach 6 Minuten begann an der Peripherie des Meniskus (*b*) des flüssigen Metalls der Kristallisationsprozeß, welcher sich längs der Oberfläche *b c d* verbreitete, was sich daran erkennen ließ, daß der Rührer beim Eintauchen in die Schmelze auf eine harte Kruste stieß. Die Kristallufer des Metallsees waren so fest, daß beim Anschlagen derselben mit einem starken Kohlenstabe ein ganz deutlicher Klang wahrzunehmen war, während die Oberfläche des Kristallrandes keine Spur aufwies, selbst dann nicht, wenn der Schlag so stark war, daß die Spitze des Retortenkohlenstabes abbrach.

Zur weiteren Sättigung des flüssigen Metalls wurde auf die reine Oberfläche in kleinen Portionen Graphit geschüttet. Hierbei wuchsen die Ufer des Sees an, die Grundfläche und die Tiefe wurde geringer, so daß nach 11 Minuten die ganze Masse die Form eines breiten Kegels mit einem Krater an der Spitze hatte; im Mittelpunkt des Kraters direkt unter dem Lichtbogen war die spiegelnde Oberfläche eines kleinen Tropfens (2—3 mm) zu sehen; die Temperatur des Kegelmantels betrug 2020°.

Das Aussehen des Konglomerates in diesem Moment ist schematisch in Fig. 6 dargestellt. Sodann wurde der Strom auf 230° Amp. erhöht: der See wurde größer, die Ränder des Kraters bröckelten stellenweise ab, und ein Teil des flüssigen Metalls begann längs des Kegelmantels herabzufließen. Durch Klopfen mit einem Kohlenhammer gelang es, einige Stückchen von den zerfressenen Rändern

des Kraters abzuschlagen. Diese Stückchen schwammen auf der Oberfläche des flüssigen Metalls; unter dem Lichtbogen angelangt, schmolzen sie sofort zu kleinen konvexen Tropfen, die sich nachher in der flüssigen Schmelze auflösten. Die Graphitsplitter dagegen wurden durch den Flammenbogen nicht zum Schmelzen gebracht, sondern sie gingen allmählich in Lösung, was auch an der strahligen Bewegung, die von den Seiten der Stücke ausging, zu erkennen war.

Die letzten Beobachtungen wiederholte ich mehrmals (bei fünf Schmelzen). Um mich zu überzeugen, daß Graphit im Lichtbogen nicht schmilzt, richtete ich mehrmals einen Flammenbogen von der größten mir erreichbaren Stärke auf eine an der Tiegelwand haftende Graphitschicht. Bei keinem einzigen Versuche gelang es, den Graphit zum Schmelzen zu bringen, vielmehr wurde er nicht einmal dichter, denn nach 5 Minuten Glühen ließ er sich von der Tiegelwand trennen und fiel auf die Oberfläche des Metalles.

Ich schickte sodann einen Strom von 230 Amp. hindurch, nach 3 Minuten löste sich soviel Graphit auf, daß die Oberfläche der flüssigen Schmelze wiederum auf etwa 1 qcm verkleinert wurde. Sobald nach dem Unterbrechen des Lichtbogens die Oberfläche des Metallsees sich zusammenzuziehen begann, betrug die Temperatur desselben 2164°. Sodann wurde der Tiegel samt Schmelze möglichst rasch in Schneewasser eingetaucht und bald darauf umgekippt. Das Metallstück fiel aus dem Tiegel heraus. Vom Zeitpunkt der Temperaturmessung bis zum Eintauchen des Tiegels in die Kältemischung waren 10 Sekunden vergangen.

Durch einzelne Versuche hat sich herausgestellt, daß oberhalb 2200° unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen, die Abnahme der Temperatur in 30 Sekunden zwischen 140° und 160° schwankte; bei 2000° betrug diese Abnahme während derselben Zeit etwa 120°.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 2200° und 2000° darf also = 135° in 30 Sekunden oder 45° in 10 Sekunden gesetzt werden; folglich war die Abschrecktemperatur annähernd = 2119°.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Methode von Corleis ergab bei dem kompakten Teil der Schmelze im Mittel 12.65 % und bei den Tropfen und den kleinen Reguli 7.23 %.

Der Bruch des kohlenstoffreicheren Teiles der Legierung war grobkörnig und von grauer Farbe mit starkem Glanz; der des kohlenstoffärmeren war feiner und heller.

Die mikroskopische Untersuchung eines ungeätzten aus der

kegelähnlichen Schmelze hergestellten Schliffes ließ erkennen, daß auf dem Vordergrunde des vollkommen hellen Metalles, das stellenweise eine eutektähnliche Struktur aufwies, gut ausgebildete hellgraue Kristallite reichlich zerstreut waren. An den Stellen des Schliffes, die einer langsameren Kristallisation entsprachen, waren die Kristalliten so groß, daß sie in das Gesichtsfeld eines Mikroskops von 100facher Vergrößerung nicht gefaßt werden konnten; an den rasch abgekühlten Stellen sind diese Kristallite sehr klein und diejenigen von ihnen, die von der breiteren Zone der hellen Grundmasse umgeben waren, hatten die Form länglicher Rechtecke. Eine Stelle des Schliffes mit derartigen feinen primären Ausbildungen ist auf Fig. 1 (Tafel I) abgebildet.

Die helle Farbe der feinen Kriställchen auf dem linken oberen Teil des Lichtbildes darf nicht etwa auf eine unrichtige Herstellung des Schliffes oder eine mißlungene Aufnahme zurückgeführt werden. Denn unter dem Mikroskop zeigen diese hellen Kriställchen fast denselben Glanz wie der dunklere Teil des hellen Vordergrundes. Bei sehr starker Vergrößerung sieht man deutlich, daß der helle Vordergrund aus zwei sehr stark glänzenden Komponenten besteht, die sich nur durch die Färbung des von ihnen reflektierten Lichtes ein wenig unterscheiden die eine ist goldfarbig, die zweite — weiß mit einem schwachen Stich ins Blaue.

Die primären Kristalle, so viel es sich nach meinen Beobachtungen (ich untersuchte 10 analoge Schliffe) beurteilen läßt, — unterscheiden sich stets von den beiden Strukturelementen des Vordergrundes durch ihre grauweiße, mitunter braune (auf dem Photogr. dunkle) Farbe. Eine Erklärung hierfür wird weiter unten angeführt. Was das Verhalten derselben gegen verschiedene Reagenzien betrifft, so läßt sich allgemein sagen, daß dieselben empfindlicher sind, als Zementit. So werden sie von Salpetersäure (1 : 4 Volumen) sehr rasch braunrot gefärbt; Schwefelsäure (1 : 10 Gewicht) wirkt schwächer, indem sie die einen Kristalliten färbt, die anderen unverändert läßt.

Eine Legierung mit 7.23 % Kohlenstoff unterscheidet sich von der eben beschriebenen dadurch, daß die Menge des hellgrauen Bestandteiles sehr gering ist und der überwiegende Teil ein eutektischähnliches Gefüge besitzt.

Indem ich die Frage nach der Struktur der Grundmasse der erwähnten Legierungen vorläufig offen lasse, will ich an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials die wichtigere Frage über die Natur der primären Ausscheidungen zu entscheiden versuchen. Sind

nun diese Ausscheidungen als Graphit anzusprechen, oder aber als ein Karbid, das mehr als 6.6 % Kohlenstoff enthält?

Schon allein das Aussehen des oben angeführten Photogramms (Fig. 1, Tafel I) ergibt fast Sicher, daß die betreffende Phase nicht aus Graphit besteht. In der Tat ist der Graphit auf sämtlichen bisher publizierten Photogrammen von graphithaltigem Eisen in Form dunkler Streifen mit ungleichen Rändern abgebildet. Dies ist ja auch begreiflich, denn der verhältnismäßig weiche Graphit wird durch die Metallpartikelchen, die sich während des Schleifens und Polierens von der Oberfläche des Schliffes loslösen, sehr leicht deformiert. Das Material, welches die primären Ausscheidungen unserer Schmelze bildet, ist so hart und zähe, daß seine Oberfläche an manchen Stellen des Schliffes nicht tiefer liegt, als die weichere Komponente der Grundmasse; dies ist leicht zu sehen, wenn man ein Mikroskop mit sehr feinem Mikrometertubus benutzt.

Die Kristallisationsbedingungen des primären Bestandteiles beweisen ebenfalls, daß derselbe kein Graphit sein kann, schon deshalb nicht, weil die Kristallisation der flüssigen Schmelze bei kontinuierlicher Temperatursteigerung von 2000° — 2020° während 11 Minuten stattgefunden hat. Während dieser Zeit nahm die flüssige Phase immer mehr Graphit auf, sie war also mit demselben nicht gesättigt, folglich konnte sie keinen Graphit ausscheiden; zu gleicher Zeit war sie mit derjenigen Komponente ein wenig übersättigt, deren Kristallmenge trotz der erhöhten Temperatur immer zunahm. Dieser Prozeß ist nur dann möglich, wenn der Kohlenstoff des in der flüssigen Phase gelösten Graphits eine chemische Verbindung mit den Molekülen des Eisens oder mit denen des Karbids eingeht, das weniger Kohlenstoff enthält als die Moleküle, welche die Kristallphase bilden, deren Löslichkeit geringer ist als die des Graphits.

Erscheinungen, die der oben beschriebenen vollkommen analog sind, sind bei den Körpern sehr gut bekannt, die fähig sind Kristallhydrate zu bilden. Eine gesättigte wässerige Lösung eines wasserfreien Salzes ist in bezug auf dessen Hydrat übersättigt. Die flüssigfesten Gemische, die als Bindemittel für Bauten dienen (Gips- und Zementbrei), ziehen sich bekanntlich bei konstanter Temperatur zusammen infolge der Kristallisation von Hydraten, deren Löslichkeit geringer ist als die des bindenden Anhydrids.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, will ich noch eine Erklärung für die Kristallisation der flüssigen Eisen-Kohlenstoffschmelze bei der Steigerung der Temperatur von 2000° auf 2020° anführen,

die auf den ersten Blick als theoretisch möglich erscheinen kann. Diese Erklärung besteht in der Annahme einer neuen bisher unbekannten allotropen Modifikation des Kohlenstoffs, die bei höheren Temperaturen stabiler ist als Graphit. Diese Deutung ist aber aus folgenden Gründen unzulässig.

Bei der Kristallisation des flüssigen Metalles wurden neue Mengen Graphit erst dann zugesetzt, nachdem sich die vorigen vollständig gelöst hatten. Bestände nun der Prozeß nur in einer Umwandlung des Kohlenstoffs von einer metastabilen Modifikation in eine stabile, so müßte jedesmal ein Teil des zugesetzten Graphits ohne sich zu lösen in die stabilere Form übergehen und daher überhaupt nicht mehr in Lösung gehen, sondern er müßte alsdann auf der spiegelnden Oberfläche des Metalles schwimmen. Eine derartige Erscheinung ist aber noch niemals beobachtet worden.

Ferner spricht die bekannte Umwandlung des Diameters in Graphit ebenfalls nicht für das Vorhandensein einer anderen Modifikation des Kohlenstoffs außer dem Graphit bei gewöhnlichem Drucke. (Siehe Moissan.[1])

Mithin besteht die feste Phase, die sich im Intervalle von 2164° bis zu 2000° und etwas tiefer (der Teil der Schmelze mit 7.23 % C) ausscheidet, aus Kristallen eines Karbids, dessen Gehalt an Kohlenstoff beträchtlich mehr als 12.7 % beträgt, denn diese Konzentration entspricht einem Konglomerat, das aus den Kristallen des Karbids und aus einer Eisenlegierung mit 7.23 % Kohlenstoff zusammengesetzt ist.

Letztere Legierung enthält, wie erwähnt, eine kleine Menge kohlenstoffreicher Kristalle, woraus folgt, daß ihre Schmelzkurve sehr nahe an die Ordinate des Zementits herankommt. Wir sind jetzt sogar imstande einen Punkt dieser Kurve annähernd anzugeben. Seine Abszisse entspricht 7.23 % C und die Ordinate 2119°, denn bei 2119° befanden die Karbidkristalle sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase, deren Gehalt an Kohlenstoff etwa 7.23 % betrug. Dieser Punkt ist auf dem Diagramm (Fig. 10) mit einem Kreuz bezeichnet (Punkt Nr. 3).

Zur Bestimmung der Schmelzkurve des ermittelten Karbids und zur Feststellung der Grenzen ihres stabilen Teiles im Gebiete der Legierungen, die ihrer Zusammensetzung nach dem Zementit nahe kommen, wurde ein Schmelzprozeß ausgeführt, der etwa $2^1/_2$ Stunden dauerte.

Es wurden 143 g Eisen angewandt, das man mit Graphit so lange sättigte, bis die Temperatur des Kristallisationsbeginnes nicht

[1] *Ann. chim. phys.* 8 (1896), 510.

höher als 1850° gestiegen war. Von diesem Momente ab wurde der Versuch in folgender Weise geführt. Das Metall wurde so lange erhitzt, bis der vorher zugesetzte Graphit sich vollständig gelöst hat. Mit Hilfe eines Kohlenlöffels mit einem langen Griff wurden, ohne den Lichtbogen zu unterbrechen, flüssige Proben (4 bis 6) von je 1 g rasch genommen, und diese in Eiswasser gegossen. Unmittelbar nach der Probenahme wurde der Lichtbogen unterbrochen und die Temperatur des Auftretens der ersten Kristalliten auf der Oberfläche des flüssigen Metalls bestimmt. Sodann wurde der Lichtbogen wieder eingeschaltet und 0.75 g Graphit der Schmelze zugesetzt. In derselben Weise wurden 6 Kontrollschmelzversuche durchgeführt.

Die Resultate der pyrometrischen Beobachtungen und der nach der Methode von Corleis ausgeführten Analysen der flüssigen Proben sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. der Punkte auf Diagramm Fig. 10	Temperatur des Kristallisationsbeginns	Mittlerer Prozentgehalt an Kohlenstoff
1	2380°	10.1
2	2230	8.46
6	2073	6.67
8	2010	6.25
10	1929	5.74
12	1872	5.44

Bei der sechsten Probe mußte der Strom auf 270 Amp. verstärkt werden. Hierbei zeigte sich, daß das Innere des Kohlentiegels sehr stark von der Metallschmelze angegriffen war. Die elektrische Einrichtung, deren ich mich bediente, ließ nach zweistündigem Arbeiten keine weitere Belastung mehr zu. Daher mußte ich den Schmelzprozeß beendigen. Um das geschmolzene Material verwerten zu können, wurde die Stromstärke allmählich so weit herabgesetzt, daß ein erheblicher Teil der Schmelze auskristallisierte. Während 8 Minuten wurde die Temperatur konstant auf 2048° gehalten, wobei die Kristallisation aufhörte. Sodann wurde der Tiegel mit der Schmelze rasch aus dem Ofen genommen und am Boden eines mit Eiswasser gefüllten Gefäßes zerschlagen. Das flüssige Metall floß aus und der Hauptregulus zersprang in zwei Teile. Von dem Moment der Unterbrechung des Lichtbogens bis zum Eintauchen des Tiegels in die Kältemischung vergingen 6 Sekunden, woraus sich nach den obigen Erörterungen (siehe S. 13) die Temperatur der Schmelze beim Abschrecken zu etwa 2028° berechnen läßt.

Das Aussehen eines axialen Schnittes des Hauptregulus ist in Fig. 8 schematisch wiedergegeben. Die Umrisse der Reguli zeigen, daß das Metall während der Kristallisation sich abgesetzt hat. Die Verschiedenheit der Form der vorigen (Fig. 6) und der letzteren Legierungen läßt sich durch die Wachstumsbedingungen erklären. Die erstere bildete sich während sich Graphit löste; dieser Prozeß verursacht eine merkliche Volumdilatation der flüssigen Phase, eine Erscheinung, die bereits von MOISSAN beobachtet wurde. Infolge der Ausdehnung der flüssigen Phase, die unten und seitlich von dem auskristallisierten Metall umgeben ist, bläht sich die Oberfläche der Schmelze auf, die Kristallränder steigen nach oben hin und bilden, indem sie sich nach innen biegen, konvexe schiefe Kegelseiten. Hingegen war das Metall des letzteren Regulus bis zum Beginn der Kristallisation flüssig und bei seinem Erstarren sank das Niveau des Metallsees infolge des Absetzens allmählich nach unten.

Das aus der Vertiefung *a* (Fig. 8) herausgenommene Metallstück bildete während der Abschreckung einzelne Häufungen von zweierlei Art. Die einen hatten eine mit bloßem Auge sichtbare Haarstruktur, die anderen waren von der Oberfläche aus abgeschmolzen.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Analysenergebnisse sämtlicher Teile der Legierung und deren Gewicht wiedergegeben.

Tabelle 2.

Teile der Legierung	Prozentgehalt an Kohlenstoff	Gewicht in g
Hauptregulus	12.53	53
Gegossenes Metall: haariger Teil	6.46	16
Gegossenes Metall: abgeschmolzene Teil	6.01	14
In dem gegossenen Metall	6.3	—
Flüssige Proben	—	41
Gesamtgewicht	—	124

Die Zahlen der ersten drei Zeilen der Tabelle gestatten die Zusammensetzung der Schmelze nach der Bestimmung der Temperatur des Kristallisationsbeginnes bei 2380° (siehe Tabelle 1) zu berechnen. Eine einfache Berechnung ergibt 10.25 % Kohlenstoff, eine Zahl, die der für die Probe 6 erhaltenen (10.1 %) sehr nahe kommt. Diese Übereinstimmung läßt annehmen, daß die in Tabelle 1 angeführten Konzentrationen des Kohlenstoffs sehr nahe den wirklichen Konzentrationen der Schmelzen kommen, deren Kristallisationstemperaturen in derselben Tabelle angegeben sind (siehe S. 17).

Die mikroskopische Untersuchung eines ungeätzten Schliffes, welcher aus dem Hauptregulus auf der Oberfläche seines Achsenschnittes hergestellt war, ergab, daß die Struktur des Regulus mit der der vorigen Legierung identisch war. Die auf Photogramm 2 (Tafel I) abgebildete Stelle des Schliffs ist absichtlich so gewählt, daß die großen von den breiten Räumen des eutektisch-ähnlichen Bestandteils umgebenen Karbidkristalle in das Gesichtsfeld des Mikroskops gelangen konnten. Das helle Feld ist vollkommen rein und zeigt keine Spuren von Graphit. Bei einer 1000fachen Vergrößerung ist in der Grundmasse des Metalls außer dem oben erwähnten Bestandteile nichts mehr zu sehen.

Auf der linken Seite unter dem großen Karbidkristalliten, der das ganze Zeichnungsfeld schräg durchschneidet, ist der schmale helle Streifen der Grundmasse sichtbar; etwas höher ist eine kleine helle Erhebung umgeben vom Karbid zu sehen. Auf dem ganzen Schliff gab es keinen einzigen großen primären Kristall, der von diesen Einschlüssen völlig frei war. Die größeren derselben fliegen beim Schleifen selten aus der Karbidmasse fort, die kleineren dagegen sehr häufig, und bedecken indem sie eine Karbidschicht mitreißen, die Oberfläche mit einer Reihe von Furchen, wodurch diese Oberfläche das Aussehen eines hellgrauen Moirégewebes bekommt. Tiefere Furchen wurden auf dem Photogramm als dunkle Striche oder Flecken abgebildet. Die Richtung dieser Striche ist auf dem ganzen Bilde die gleiche. Auf dem äußeren rechten Karbidstreifen sind kleine ovale Erhebungen sichtbar, die ein wenig aus der Karbidmasse herausragen; diese Erhebungen würden bei einem weiteren Schleifen fortgerissen, was an vier Schliffen mit großen Ausscheidungen primären Karbids nachgeprüft worden ist. Es ergab sich noch hierbei, daß bei andauerndem Schleifen dieselben Kristalliten mitunter glatt, mitunter schraffiert wurden.

Oben wurde bereits hervorgehoben, daß die Abschreckungstemperatur der betreffenden Schmelze zu 2028° angenommen werden kann. Der Kohlenstoffgehalt der flüssigen Phase, die sich bei dieser Temperatur mit den Karbidkristalliten im Gleichgewicht befand, betrug 6.3% (s. Tabelle 2). Derselbe ist berechnet aus der Zusammensetzung und dem Gewichte der abgeschmolzenen und der haarförmigen Stücke, die sich aus dem flüssigen Metalle gebildet haben, welches aus der Vertiefung *a* (Fig. 8) herausgestoßen war.

Der in dieser Weise ermittelte Kohlenstoffgehalt der Schmelze kann keineswegs geringer sein als der wirkliche, da diese beim

Gießen nur kleine Mengen primären Karbids mitgerissen haben konnte.

Die Tatsache, daß die ursprüngliche Konzentration des Kohlenstoffs 10.1% betrug, und daß sie bei kontinuierlicher Abkühlung auf 6.3% gesunken war, beweist unzweifelhaft, daß die Schmelzkurve des primären Karbids und die des Zementits sich links von der Ordinate treffen, die der Zusammensetzung des Zementits entspricht; folglich hat die Zementitkurve kein offenes Maximum. Denn wäre ein solches Maximum vorhanden, so wäre die Erstarrung beim Eutektikum beendet, dessen Kohlenstoffgehalt mehr als 6.6% betragen müßte.

Die stabile Kristallisation eines Strukturelementes, dessen Schmelzkurve das Maximum eines anderen Kristallindividuums bedeckt, wird bekanntlich beendet, falls der Druck bei der Temperatur der nonvarianten Umwandlung der ersteren Kristalle in solche, die einer Kurve mit bedecktem Maximum entsprechen, konstant bleibt.

Durch energisches Abschrecken, ausgeführt bei einer etwas höheren Temperatur als der des nonvarianten Gleichgewichts, kann man, wie es VOGEL[1] bei den Blei-Goldlegierungen nachgewiesen hat, die erwähnte Umwandlung verhindern und, mithin die Kristalliten der primären Ausscheidungen im unveränderten Zustande erhalten. Was die flüssige Phase betrifft, so wird sie, nachdem sie die Gleichgewichtskonzentration erreicht hatte, entsprechend der Abkühlungsgeschwindigkeit so kristallisieren, als ob sie allein wäre.

Die mikroskopische Untersuchung (bei 100—1000facher Vergrößerung) eines ungeätzten Schliffes ergab, daß die Grenzen der primären Kristalliten auf der ganzen Fläche gerade und scharf ausgeprägt sind, woraus gefolgert werden kann, daß bis zur Abschreckungstemperatur (2028°) zwischen den Kristallen und der flüssigen Phase keine Reaktion stattgefunden hat, die ein gleichzeitiges Verschwinden dieser Bestandteile zur Folge hätte. Nach dem Ätzen desselben Schliffes mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure 1.4 + 4 Vol. Wasser), blieben die meisten Karbidausbildungen wie früher in unmittelbarer Berührung mit der Grundmasse der Schmelze; nur im Bereiche der kleinsten Abkühlungsgeschwindigkeiten waren manche Kristallite mit einem dunklen schmalen Streifen gesäumt. Die eutektisch-ähnliche Struktur des Vordergrundes des Schliffes trat dann sehr deutlich hervor. Manche Stellen waren von langen glänzenden

[1] *Z. anorg. Chem.* **45**, 11.

Zementitpfeilen durchsetzt. Die Karbidausscheidungen wurden braun und behielten diese Färbung auch nach vorsichtigem Abreiben des Schliffes an ein wenig mit Alkohol benetztem Gemsleder. Diese Mannigfaltigkeit der Strukturformen sind in Photogramm 3 (Taf. 1) veranschaulicht. Links von dem großen horizontalen Karbidkristalle sind vier längliche dunkle Furchen sichtbar; in dem mittleren ist ein heller Zementitstreifen eingelagert. Vor dem Ätzen waren alle vier Rinnen mit hellem Metall gefüllt, in welchem nach dem Ätzen die beiden Bestandteile des Vordergrundes zum Vorschein kamen. Beim Putzen des Schliffes mit alkoholfeuchtem Gemsleder wurde der Zementit aus den drei Rinnen herausgerissen, nur in dem mittleren blieb er erhalten.

Auf dem unteren Teil des Photogramms macht sich eine grobkörnige Ausscheidung bemerkbar, die ihren Umrissen nach dem Karbide sehr ähnlich ist, unterscheidet sich jedoch von diesem durch ihre gefurchte Oberfläche. Bemerkt sei noch, daß ihre Form und Farbe beim Ätzen unverändert bleiben. Solcher Ausscheidungen waren nicht viele; sie waren alle verhältnismäßig groß, befanden sich in dem langsam erkalteten Teile der Schmelze und an der außenen Seite des Regulus verwandelten sich fast stets in Karbidkristallite.

Der Teil des Schliffes, der am oberen Rande des erwähnten Photogramms links von dem schiefen Karbidkristallit sichtbar ist, ist bei einer 270fachen Vergrößerung photographiert. Auf der Reproduktion dieser Photographie (Fig. 4, Tafel I) sind primäre Zementitpfeile sehr deutlich zu sehen, die einen eutektisch-ähnlichen an Ledeburit erinnernden Bestandteil durchkreuzen.

Eine der Schmelzen, die analog wie die erste zubereitet war, wurde solange mit Kohlenstoff gesättigt, bis der Metallsee bei der Temperatur des Kegelmantels von 2300° fast gänzlich verschwunden war. Die erste Zeit nach dem Unterbrechen des Lichtbogens war die Legierung vollkommen fest; als aber die Temperatur ein wenig unter 1700° fiel, wurde die Kegeloberfläche weicher: ein Anschlagen mit einem Kohlenhammer hinterließ Spuren. Sobald dieses Weichwerden bemerkt war, wurde die kegelartige Legierung aus dem Tiegel herausgenommen und in Schneewasser abgeschreckt. Bevor die Schmelze in die Kältemischung eingetaucht wurde, wurde sie so weich, daß von der Zange zwei Tropfen flüssigen Metalls herabfielen. Während des Erkaltens war noch etwas Metall abgeflossen.

In Tabelle 3 sind die Gewichte und die Analysenergebnisse der verschiedenen Teile der Schmelze angeführt. An der unteren Seite

Tabelle 3.

Teile der Schmelze		% -Gehalt an Kohlenstoff	Gewicht in g
Kegelähnliche Legierung	der obere Teil am Krater .	22.57	25
	untere Seite	12.88	25
	mittlere Teil	17.56	25
	abgeflossenes Metall . . .	6.84	5

des Hauptregulus an der Stelle, aus welcher das Metall abgeflossen war, entstand beim Abschrecken eine knorpelartige Anhäufung. Aus der einen Hälfte der Legierung wurde ein Schliff hergestellt, dessen Ebene den Rand des Auswuchses durchschneidet. Die Gesamtverteilung der primären Ausscheidungen erwies sich als dieselbe, wie bei den vorigen Schliffen, nur hatten sie ein ganz anderes Aussehen. Anstatt dichter, hellgrauer Kristallite mit glatten Rändern, sieht man jetzt auf dem Vordergrunde des hellen Metalls sehr entstellte gleichsam verzerrte Gerippe von großen Karbidanhäufungen. Sie sind sehr dunkel, mitunter ganz schwarz. Der helle Vordergrund zeigt dieselbe Inhomogenität wie die vorher betrachteten Schliffe, mit dem Unterschiede nur, daß stellenweise feine dunkle Pfeile auftraten, die mitunter ganze Büschel bildeten. Die Mehrzahl dieser Pfeile befindet sich nahe an der Stelle, aus welcher das Metall beim Abschrecken abtröpfelte. Eine dieser Stellen mit zwei großen Gerippen primären Karbids sind auf den Photogrammen 1, 2 (Tafel II) fixiert.

Das erstere ist von einem ungeätzten Schliff aufgenommen, das zweite — nachdem derselbe mit verdünnter Salpetersäure geätzt war.

Beim Vergleich dieser beiden Photogramme sieht man sofort, daß die von den primären Ausscheidungen eingenommenen Flächen auf dem ungeätzten Schliffe bedeutend kleiner sind als auf dem geätzten. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die primären Kristallite auf dem geätzten Schliffe von einer Schicht hellen Metalls umgeben sind, das nach dem Ätzen mit Salpetersäure ein dunkles Strukturelement eines eutektisch-ähnlichen Vordergrundes bildet. Sieht man die Ränder des Vordergrundes, welche die Karbidkristalliten auf dem geätzten Schliffe begrenzen, etwas näher an, so wird man beobachten, daß der dunkle Bestandteil in der ganzen Ausdehnung mit dem dunklen Saum zusammenstößt, der die Karbidreste umgibt. Dieser Metallsaum zieht sich stellenweise in die

Masse des helleren Vordergrundes als kleine Globuliten oder als dendritartige Elementarkriställchen hinein. Solche Dendritkeime sowie einzelne kleine Dendriten des Strukturelementes, das sich durch Salpetersäure braun oder fast schwarz färbt, sind besonders deutlich auf dem unteren Teil des Photogramms 2 (Tafel II) zu sehen. Besonders charakteristisch ist die vom Ätzprozeß verursachte Veränderung auf dem Teile des hellen Vordergrundes des ungeätzten Schliffes, der den Raum zwischen den beiden Ruinen der rechten großen Karbidgebilde ausfüllt und dessen Ende eine Halbinsel bildet, die durch eine schmale Landenge mit der übrigen hellen Fläche verbunden ist. Nach dem Ätzen sind die Landenge und der größte Teil der Insel verschwunden und haben sich in eine dunkle Schlucht verwandelt, welche sowohl die große Insel des eutektisch-artigen Bestandteiles wie auch die kleinen Inseln der einzelnen weißen Zementitbildungen umgibt. Eben diese letzteren bilden das vordere Ende eines Keils, der die dunkle Schlucht in zwei Teile teilt: auf dem Boden des oberen Teils befindet sich eine Reihe von Zementitinseln, die den hellen auf dem Photogramm sichtbaren Streifen bilden.

Eine sorgfältige mikroskopische Untersuchung des dunklen Randes ergab, daß an den Stellen, die auf der Photographie dunkel erscheinen, sich feine Zementitglobuliten befinden. Außer diesen hellgelben Zementitanhäufungen sind auf dem dunklen Vordergrunde mitunter sehr dünne graue Pfeile sichtbar. Letztere werden stets beobachtet längs der Achse der schmalen, dunklen zackigen Streifen, die beim Ätzen an den Stellen der dunklen fast kapillaren Ausscheidungen auftreten, welche auf dem hellen Felde der ungeätzten Fläche deutlich sichtbar sind (Fig. 1, Tafel II). Betrachtet man den schiefen längs der Zeichnungsachse (Fig. 1) gelegenen Pfeil mit einen vertikalen Zweige genauer, so sieht man, daß er nicht dunkel, sondern grau ist. Auf der entsprechenden Stelle des geätzten Schliffes finden wir denselben Pfeil wieder; er scheint aber heller zu sein, weil er von einem dunklen Bestandteil umgeben ist. Es sei noch bemerkt, daß auf dem ganzen Bilde 2 kein einziger Pfeil primären Zementits zu sehen ist. Letzterer ist niemals vorhanden in einem Eisenstücke, das von grauen Pfeilen oder primären Dendriten durchzogen ist, die sich von Salpetersäure braun färben. Auf die letzten zwei Strukturelemente werde ich weiter unten zurückkommen bei der Untersuchung der Struktur der bei tieferen Temperaturen abgeschreckten Legierungen. Das, was von der Struktur des Metalls rings um den rechten Karbidkristalliten gesagt ist, gilt auch für den linken. Der Anschaulichkeit halber

ist ein Teil desselben bei 270facher Vergrößerung photographiert (Fig. 3, Tafel II). Bei dieser Vergrößerung sind beide Elemente des eutektisch-ähnlichen Bestandteiles stellenweise sehr deutlich zu sehen.

Die Gestalt der Karbidkristallite in der bei 1700° abgeschreckten Legierung und die Eigenschaften der sie umgebenden Metallzone beweisen also, daß die Substanz der äußeren Schichten dieser Kristallite eine Reaktion mit dem geschmolzenen Metalle eingegangen ist.

Wenn man berücksichtigt, daß die Dauer der Abkühlung der Schmelze auf 1700° weniger als 2 Minuten (bei einem Gewichte von 30 g) betrug, und daß während dieser Zeit ziemlich viele Karbidkristalle zerstört worden sind, so muß man schließen, daß die diesem Prozesse entsprechende Gleichgewichtstemperatur weit über 1700° sein muß.

Aus dem Umstande, daß auf manchen Stellen einer bei 2028° abgeschreckten Legierung, nachdem sie mit Salpetersäure geätzt wurde, dunkle, schmale Säume an den Rändern der Karbidbildungen auftraten, folgt ferner, daß die Umwandlungstemperatur nicht viel tiefer als 2000° sein kann. Wenn man bedenkt, daß bei einer Legierung mit 6.3% Kohlenstoff primäre Karbidbildungen noch vorhanden waren, während solche bei Konzentrationen von nahe 6% gänzlich fehlten, so wird man den Schluß ziehen, daß die in Frage kommende Temperatur unterhalb 2000° und oberhalb 1940° liegen muß, zumal wenn man die nach den Daten der Tabellen 1, 4, 6 konstruierte Kurve *MRT* (Fig. 10) ins Auge faßt. Auf unserem Diagramme ist diese Temperatur zu 1960° angenommen und in dieser Höhe die Gerade *RS* gezogen. Die Kurve *RT* ist aus den beobachteten Anfangstemperaturen der Kristallisation der vollkommen flüssigen Schmelzen ermittelt worden, die bis zu 10% Kohlenstoff enthalten. Ich kann aber behaupten, daß diese Kurve noch oberhalb 2600° verlaufen wird, und zwar aus dem Grunde, daß ein bei dieser Temperatur hergestellter kegelförmiger Regulus etwa 24% Kohlenstoff enthielt und daß ferner der Schliff derselben solche Stellen aufwies, bei denen die Fläche des eutektisch-ähnlichen Bestandteils (weißes Feld) ziemlich groß war.

In dem Krater der letzten Legierung ist etwas ungelöster Graphit zurückgeblieben; um diesen zu entfernen, wurde die Legierung abgekratzt und mit Alkohol abgespült. Eine aus dem Krater genommene Probe wurde fein zerkleinert, in Alkohol aufgeschlämmt

und aus diesem mit einem Magneten herausgezogen. Der Kohlenstoffgehalt dieses magnetischen Materials ergab sich zu 34 %.

In den Krümmungen der inneren Höhlung (*a*) der Schmelze (siehe Fig. 8) konnte man mit bloßem Auge glänzende Plättchen sehen, die senkrecht zur Abkühlungsfläche standen. Von diesen wurde etwa 0.5 g abgekratzt; einige hinterließen Spuren auf Papier, die anderen — keine. Sie waren magetisierbar. Von verdünnter Salpetersäure wurden sie langsam angegriffen: nach und nach bildeten sich feine Flitter und es entstand ein dunkler, voluminöser und flockiger Niederschlag. Sie enthielten 31 % C.

Unter diesen Plättchen waren solche, die dunkler waren als die anderen und sie zerfielen gänzlich oder zum Teil, wenn man sie an Papier rieb; stets jedoch blieb ein kleiner Rückstand, der keine Spur auf Papier zurückließ. Mithin enthielten diese Plättchen eine erhebliche Menge Graphit. Es ist mir wahrscheinlich, daß sowohl die stark geriefte Ausscheidung auf dem unteren Teil des Photogramms 3 (Tafel I), wie die ähnliche auf der linken Seite des oberen Teiles des Photogramms 4 (Tafel II) aus diesen Plättchen bestehen.

Oben wurde erwähnt, daß Kristallite mit gefurchten Flächen an denjenigen Stellen der Legierung vorwiegend anzutreffen sind, die verhältnismäßig langsam erkalteten. Das letzte der erwähnten Photogramme ist interessant als Illustration der Karbidkristalle, die entweder ganz unverändert geblieben sind (in der Mitte links), oder stark zerfielen (links oben) oder endlich, die erst zu zerfallen beginnen (der größte Teil). Da nun im Temperaturbereiche 2000 bis 2300° kein Graphit sich ausscheidet, so muß sein Vorkommen in den oben erwähnten Plättchen als Zerfallsprodukt des primären Karbids bei der Temperatur, die ein wenig unterhalb der Geraden RS' liegt, angesehen werden. Daß dieser Zerfall von dem bei dieser Geraden stattfindenden Prozesse unabhängig ist, und daß die flüssige Phase sich daran nicht beteiligt, folgt daraus, daß die Konturen der fast vollkommen zerfallenen Kristallite die Regelmäßigkeit und Deutlichkeit ihrer Umrisse beibehalten haben.

Es kristallisiert also längs der Kurve RT ein Eisenkarbid aus, welches nicht weniger als 30 % Kohlenstoff enthält. Es zerfällt in Graphit und in eine bisher unbekannte feste Phase bei einer etwas tiefer als 1960° gelegenen Temperatur. Es ist sehr möglich, daß dieses Karbid eine chemische Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff von der Zusammensetzung FeC_2 (30 % C) ist.

Der Umstand, daß die oben angeführten Analysen mehr Kohlenstoff (34—31 %) ergaben, als es der Formel (FeC_2 (30 %) entspricht, beweist keinesfalls, daß das Karbid wirklich über 30 % C enthält, weil das eisenhaltige Zerfallprodukt des Karbid aus dem Kristalliten verdrängt wurde und zwar infolge der inneren Spannung, die beim Entstehen des Graphits auftritt, dessen Dichte natürlich geringer ist als die des Karbidkristalliten.

Zum Schlusse dieses Kapitels möchte ich noch hinzufügen, daß ich unter den oben beschriebenen Bedingungen 10 Schmelzprozesse ausgeführt habe. Das hierbei gewonnene Material gestattet mir meine Schlußfolgerungen bezüglich der Struktur an einer Reihe von Mustern nachzuprüfen. Große Schwierigkeiten machten mir die Temperaturmessungen, weil das vom Metall besonders oberhalb 2000° ausstrahlende Licht, trotz der dunklen Brillen und Glasschirme, sehr ermüdend und denervierend wirkte. Immerhin ist es mir gelungen eine Reihe zum Teil bereits erwähnter Temperaturmessungen auszuführen, welche ermöglichen, die Kurve RT mit befriedigender Genauigkeit zu ermitteln. In beistehender Tabelle sind sämtliche Daten zusammengestellt, nach denen diese Kurve konstruiert wurde.

Tabelle 4.

Nr. der Punkte auf Diagramm 10	%-Gehalt von Kohlenstoff in der flüssigen Schmelze	Temperatur des Kristallisationsbeginns	Auf dem Diagramm mit ⊙ verzeichnet	Gleichgewichtstemp. der flüssigen Phase und der Kristallite FeC_2	Auf den Diagramm mit × bezeichnet
1	10.1	2380		—	
2	8.46	2330		—	
3	7.23	—		2119	
4	6.98	unterhalb 2128 oberhalb 2084		— —	
5	6.90	2100		—	
6	6.67	2073		—	
7	6.30	—		2028	
8	6.25	2010		—	

Kapitel II.

Primäre Kristallisation des Zementits von 1960° bis zu 1700°.

Die Struktur des Metalles, die wir aus dem Photogramm 4 (Tafel I) kennen gelernt baben, gibt uns sichere Aufschlüsse über die Art der Kristallphase, die sich aus Schmelzen mit weniger als

6.3 % C ausscheiden. Die primäre Zementitpfeile auf dem angeführten Lichtbilde sind so charakteristisch, daß es kaum nötig wäre, weitere Beweise für die Richtigkeit unserer Auffassung anzuführen. Es besteht also kein Zweifel mehr, daß die Gerade RS' des Diagramms der Umwandlung entspricht:

$$L_R + FeC_2 \longrightarrow Fe_3C. \qquad (1)$$

Allein das Aussehen des Photogramms 2 (Tafel II) sowie des Photogramms 3 (Tafel II), auf denen die Struktur des Vordergrundes einer Legierung entspricht, die bis zu 6.8 % C enthält, veranlassen uns die oben gemachte Schlußfolgerung zu bezweifeln. In der Tat sieht man auf diesen beiden Bildern keine Zementitpfeile, sondern feine Dendriten eines Bestandteiles, der leicht von Salpetersäure geätzt wird, ferner die oben erwähnten grauen Pfeilchen, umgeben von einem Strukturelement, das sich bei Behandlung mit Salpetersäure dunkelbraun oder schwarz färbt, je nach der Dauer der Einwirkung ($^1/_2$ Minute oder über 2 Minuten).

Diesen scheinbaren Widerspruch können wir leicht beseitigen, wenn wir uns der Ansicht anschließen, die zuerst von Moissan ausgesprochen wurde und in neuerer Zeit von hervorragenden Metallographen, wie Benedix, Goerens und Home vertreten wird, nämlich, daß Zementit eine endothermische Verbindung ist. Unter dieser Annahme lassen sich die hier obwaltenden Verhältnisse mit Hilfe des in Fig. 2 dargestellten theoretischen Schemas erklären, wonach unterhalb der Geraden MN keine primären Ausscheidungen existieren, die der Kurve RM entsprechen. Mit anderen Worten, wir nehmen an, daß die primären Kristalle des Karbids FeC_2 in der Nähe von 1700° verschwinden, indem sie sich in einen fest-flüssigen Komplex verwandeln, dessen flüssige Phase, im Vergleich zum Zementit, eisenreicher und dessen feste Phase kohlenstoffreicher ist.

In Anbetracht obiger Erwägungen war es sehr wichtig die Zusammensetzung der Kristallphase, die sich zwischen 2000° und 1600° aus einer Schmelze mit etwa 6 % C ausscheidet, wenigstens annähernd zu ermitteln; ferner war es von großem Interesse, die neuerdings ausgesprochene Behauptung[1] experimentell nachzuprüfen, wonach Eisenlegierungen mit mehr als 4.2 % Kohlenstoff unter Bildung fester Lösungen von Eisen in Kohlenstoff erstarren.

Nach mehreren Versuchen gelang es, eine flüssige Legierung mit 6.2 % Kohlenstoff zu erhalten. Von dieser Legierung wurde

[1] Siehe S. 4.

bei 2030° eine Probe genommen und gleich darauf der Lichtbogen unterbrochen. Bei 1950° bildeten sich ziemlich viel Kristalle; beim Rühren mit einem Kohlenspatel stiegen dieselben auf die Oberfläche der Schmelze; infolgedessen war es leicht, Proben anzusammeln, die fast frei von Mutterlauge waren. Bis zu 1610° gelang es, drei Kristallproben herauszunehmen. Diese wurden in mit Leuchtgas gefüllte Eisentiegel rasch hineingebracht. In Tabelle 5 sind die Bedingungen der Probeentnahme sowie die Zusammensetzung der Proben wiedergegeben.

Tabelle 5.

Nr. der Proben	Temperatur beim Probe-entnehmen	%-Gehalt des Kohlenstoffs in der kristal-linisch. Probe	%-Gehalt des Kohlenstoffs in den Tropfen der Mutter-lauge, die an der kristal-linischen Probe anhafteten	%-Gehalt des Kohlenstoffs in der flüs-sigen Probe
1	1900°	6.59	—	—
2	1830°	6.55	5.1	—
3	1670°	8.07—7.00	4.83	—
4	2030°	—	—	6.22

Die Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Resultaten und der oben angeführten Erklärung für die Struktur der untersuchten Legierungen ist sehr überraschend. Es ist uns somit gelungen, nicht nur die Art der unterhalb 2000° auskristallisierenden Phase zu ermitteln, sondern auch das Temperaturgebiet, in dem der Zerfall des primären Zementits erfolgt, festzustellen.

In der Tat weicht die Zusammensetzung der bei 1900° und 1830° genommenen Proben von der für Zementit (Fe_3C) berechneten nur um Hundertstel Prozente ab, woraus man schließen darf, daß von 1960—1800° keine festen Lösungen, sondern reiner Zementit auskristallisiert.

Die beträchtliche Steigerung des Kohlenstoffgehaltes in der bei 1670° genommenen Probe, sowie die erheblichen Schwankungen des Gehaltes desselben in den verschiedenen Teilen der Probe (von 7% bis zu 8%) sprechen dafür, daß bei dieser Temperatur der Zementit unter Bildung einer festen Phase zerfällt, die mehr Kohlenstoff enthält, und daß ferner die Geschwindigkeit dieses Zerfalles ziemlich groß ist.

Auf dem unteren Teil der Proben 2 und 3 hafteten einige kleine Kügelchen, die sich aus der mitgerissenen Mutterlauge gebildet haben.

Aus der Analyse des Kügelchens (Probe 2) geht hervor, daß bei 1830° die Abszisse des Punktes auf der Schmelzkurve des Zementits nicht größer als 5.1% C sein kann. Der gefundene Kohlenstoffgehalt der flüssigen Phase, die sich bei 1830° mit den Zementitkristallen im Gleichgewicht befindet, stimmt ziemlich gut mit dem Verlaufe der Schmelzkurve des Karbids Fe_3C überein. Diese Kurve ist konstruiert nach den Temperaturen der beginnenden Krystallisation der flüssigen Schmelzen, deren Zusammensetzung in der folgenden Tabelle angegeben ist.

Tabelle 6.

Nr. der Punkte auf dem Diagramm Fig. 10	%-Gehalt an Kohlenstoff	Temperatur des Kristallisationsbeginnes	Bezeichnungsweise der Punkte auf dem Diagramme
9	5.82	1939°	⊙
10	5.74	1929°	
11	5.55	1920°	
12	5.44	1872°	
13	5.10	1830°	×

Um ganz sicher zu sein, daß längs der Kurve RM reiner Zementit auskristallisiert, habe ich noch folgenden Versuch ausgeführt. Das geschmolzene Metall, welches 6.38% Kohlenstoff enthielt, wurde bei beginnender Kristallisation aus dem Tiegel ausgegossen. Die im Tiegel zurückgebliebene Kruste primärer Ausscheidungen wurde sofort abgeschreckt. Sie enthielt 6.73% Kohlenstoff.

Die Struktur der Gußstücke, die zusammen mit dem Tiegel in Eiswasser abgeschreckt waren und 5—7% Kohlenstoff enthielten, war stets inhomogen, mitunter waren primäre Zementitausscheidungen in der Nähe der Abkühlungsoberfläche anzutreffen. Hieraus folgt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Kristalle sehr erheblich und daß ein außerordentlich energisches Abschrecken nötig war, um diesen Zerfall zu verhindern. Aus den Bedingungen, unter denen eine dem Photogramm (Fig. 4, Tafel I) entsprechende Struktur erhalten wurde, ergibt sich, daß die gewünschte Abschreckung erzielt werden kann, wenn man kleine Mengen der Schmelze in kalte Metallformen gießt. Beim Abschrecken nämlich der eben erwähnten Schmelze war der Tiegel sofort zerbrochen, so daß die flüssige Phase des Hauptregulus von den FeC_2-Kristallen, d. h. einer metallähnlichen Substanz, umgeben war.

Leider war es schwierig, ein Gießen mit Schmelzen vorzunehmen, die nicht mehr als 6% Kohlenstoff enthielten und in einem Kohletiegel vom Lichtbogen erhitzt wurden, weil bei kurzer Schmelzdauer der Tiegel nur von innen zum Glühen gebracht werden konnte, während das Metall sehr rasch zu kristallisieren begann. Auch war es nicht ratsam, die Schmelze zu überhitzen, weil sie sich rasch mit Kohlenstoff aus der Tiegelsubstanz sättigte. Es mußten daher die Versuchsbedingungen verändert werden.

Als meine Untersuchungen zum Abschlusse gelangten, erschien eine Arbeit von HANEMANN, „Kohlenstoffgehalte und Gefügeerscheinungen hochgekohlter Eisen-Kohlenstoff-Legierungen“,[1] in welcher einige Mikrophotogramme von Schliffen verschiedener Schmelzen angeführt sind, die bis zu 6.18% Kohlenstoff enthielten und in Metallkokillen gegossen waren. Auf diesen Photogrammen sieht man sehr deutlich die grobkörnigen Bildungen des Zementits, der der Kurve *RM* meines Diagrammes entspricht. Ferner ist in dieser Abhandlung zum erstenmal darauf hingewiesen, daß die Schmelzkurve des Zementits sehr steil ansteigt, so daß ihr Maximum bei etwa 2000° liegen wird. Auf die interessanten Ergebnisse dieser Arbeit werde ich noch zurückkommen. Vorläufig möchte ich hervorheben, daß HANEMANN durch Abschrecken seiner Legierungen in Eiswasser graphithaltiges Metall erhielt. Dies besagt, daß während der Erstarrung der Schmelze sich nicht nur der größte Teil primären Zementits zersetzt hat, sondern daß auch die Metallphasen unter Abscheidung von Graphit zu zerfallen begonnen haben.

Die Resultate meiner Untersuchungen und die metallographischen Studien von HANEMANN führen also zu dem Schluß, daß die Kurve *RM* meines Diagrammes die Löslichkeitskurve von Zementit darstellt. Daß diese Kurve von 1960° bis zu 1700° stabil ist, geht daraus hervor, daß sich in diesem Intervall jede Schmelze, die zu kristallisieren begann, beliebig lange halten läßt, ohne daß hierbei Graphit oder irgendeine andere neue Kristallphase zur Abscheidung gelangt. Solche Versuche habe ich mehrmals ausgeführt, als ich mich mit der Herstellung kohlenstoffreicher Präparate beschäftigte. Diese Versuche lassen sich leicht ausführen, wenn man schwaches Bogenlicht und große Substanzmengen anwendet; denn unter solchen Bedingungen beginnt in der Regel die Kristallisation am Rande der Schmelze und längs der Berührungsfläche der flüssigen Phase mit

[1] *Stahl und Eisen* **1911**, 9.

dem Tiegel; infolgedessen wird das geschmolzene Metall von den Tiegelwänden durch eine kristallinische Zementitrinde getrennt, welche keinen Kohlenstoff mehr auflöst. Auf diese Weise befindet sich die flüssige Phase gleichsam in einem Gefäße mit Zementitwänden. Bei Temperaturschwankungen innerhalb der oben angegebenen Grenzen beobachtet man, daß der Zementitrand bald wächst, bald wieder schmilzt. Erhitzt man nun die Schmelze nicht bis zur vollständigen Auflösung des Zementits, so wird sich offenbar die Zusammensetzung derselben nicht ändern, selbst bei längerem Erhitzen. Mir gelang es, sie bis 15 Minuten auf dieser Temperatur zu erhalten. Längeres Erhitzen ist nicht statthaft, weil hierbei der Lichtbogen überspringt und beim Berühren der Kristallschicht das Metall zum Schmelzen bringt.

Die Temperatur, die den stabilen Teil der Kurve RM von dem metastabilen abgrenzt, wird sich kennzeichnen nicht nur durch die Zersetzung des Zementits, sondern auch durch das Flüssigwerden der Schmelze bei der Abkühlung, worauf bereits eingangs (siehe Diagramm, Fig. 1 und 2) hingewiesen wurde. Letztere Erscheinung wird unbedingt auftreten, falls der Übergang des stabilen Teiles der Schmelzkurve der Endoverbindung in den metastabilèn bei der Temperatur stattfindet, welche höher liegt als die eutektische Temperatur desjenigen flüssigen Bereiches, dessen Grenze zum Teil aus der Schmelzkurve der betreffenden Endoverbindung besteht.

Dieses Flüssigwerden wird besonders merklich sein, wenn die Ordinate (siehe Fig. 2) der Zusammensetzung des Systemes etwas rechts von der Geraden $S_2'' S_2$ durchgeht, da unter dieser Bedingung die Schmelze, falls die Abkühlung stabil verläuft, unterhalb der Temperatur der Linie MN, total auskristallisiert. Ist aber der Gehalt des Bestandteiles B in der Schmelze geringer als seine Konzentration in der endothermischen Verbindung, so wird das Flüssigwerden nicht so auffallend sein, weil der flüssig-feste Komplex bis dicht an die Temperatur der Geraden MN bestehen bleibt. Die Veränderung der Konsistenz des Systemes infolge der Zersetzung der Verbindung wird sehr unbeträchtlich sein, besonders dann, wenn das spezifische Volumen des festen Zersetzungsproduktes größer ist, als das spezifische Volumen der zersetzten Verbindung.

Es muß also beim Abkühlen von Eisen-Kohlenstofflegierungen mit mehr als 6% C ein Flüssigwerden eintreten, vorausgesetzt, daß die Zementitkristalle endothermisch sind und bei 1700° zerfallen.

Dieser Schluß hat sich bei allen langsam erkälteten Legierungen von der oben angegebenen Zusammensetzung als richtig erwiesen. So war beispielsweise eine Legierung mit 7.73% Kohlenstoff bei 1720° vollkommen erstarrt und bei 1600° fing ihre Oberfläche an emporzusteigen, die Kristallrinde begann zu schmelzen und einzelne winzige Kristallite schwammen auf der Oberfläche des Metalles. In der Nähe von 1370° erreichte die Verflüssigung ihr Maximum und bei 1370° waren wieder Kristallite zu sehen. Rührt man das Metall während des Flüssigwerdens um, so steigt ein sehr voluminöses, feinkristallinisches, blätteriges Pulver auf die Oberfläche und das Volumen der flüssigen Phase wird kleiner. Kühlt man die Oberfläche der Schmelze, bevor sie flüssig wird, mit Kohlenspateln, so wird die Oberfläche viel früher erstarren, als das Innere der Schmelze, wobei das Volumen des eingeschlossenen Metalles sich so enorm ausdehnt, daß die Rinde zerspringt und das flüssige Metall über die Oberfläche hervorquillt. In der beigefügten Tabelle sind die Zusammensetzung und die Temperaturen, bei denen die Legierungen merklich zu schmelzen begannen, sowie die Temperaturen des maximalen Flüssigwerdens der vorher nicht abgeschreckten Schmelzen angeführt.

Tabelle 7.

%-Gehalt an Kohlenstoff	Temperatur des merklichen Flüssigwerdens	Temperatur des maximalen Flüssigwerdens
ca. 7	ca. 1630°	1340°
>5 <6	—	1336°
6.0	1550°	—
6.67	1600°	—
7.73	1600°	1370°
ca. 17.0	<1700° >1600°	—
6.73	1640°	—

Die eben beschriebenen, mit den Beobachtungen von Moissan gut übereinstimmenden Erscheinungen gestatten noch den Schluß, daß die Verflüssigung der hochgekohlten Eisenlegierungen die Folge eines nonvarianten (bei konstantem Druck verlaufenden) Prozesses

$$Fe_3C \longrightarrow \text{flüssige Phase (4.83\% C)} + \text{feste Phase X}, \qquad (2)$$

ist, der sich bei konstanter Temperatur abspielt, die unterhalb 1720° und oberhalb 1670° (S. 28, Tabelle 5, 3. Reihe) liegen muß.

Auf dem Diagramm ist diese Temperatur zu 1680° angenommen und von dieser Höhe aus die der Umwandlung (2) entsprechende Gerade MN gezogen.

Der Umstand, daß das maximale Flüssigwerden der Schmelzen bei 1350° stattfindet, steht durchaus nicht im Widerspruche mit der von uns angenommenen Lage der Geraden MN. Dies besagt nur, daß die Zersetzungswärme des Zementits nicht ausreichend ist, um die bei der Abkühlung vom Systeme abgegebene Wärmemenge zu kompensieren. Daher wird das bei der Geraden MN beginnende Flüssigwerden so lange fortschreiten, bis sich der ganze primäre Zementit zersetzt hat. Die Menge der Phase X, die sich während dieser Abkühlungsperiode aus der flüssigen Schmelze abscheidet, ist, wie aus dem steilen Verlauf der Schmelzkurve hervorgeht, sehr gering.

Kapitel III.

Stabile Kristallisation von 1680—1360° einschließlich.

Die in den vorigen Kapiteln betrachteten Kristallisationsvorgänge stimmten mit dem in Fig. 2 angeführten theoretischen Schema im wesentlichen überein; nur das Auftreten einer Phase, welche von Salpetersäure angreifbare Dendriten bildet, ließ sich nicht diesem Schema anpassen. Wir sind nun an dem Temperaturgebiet angelangt, in dem einzelne Abweichungen in dem Verhalten der Eisen-Kohlenstofflegierungen von dem erwähnten theoretischen Diagramm zutage treten.

Bei der Geraden MN verwandelt sich jede Schmelze von der Konzentration M bis N bei stabiler Abkühlung in den Komplex $L_M + B_S$. Nach dem Diagramm Fig. 10 würde dies bedeuten, daß bei der Temperatur dieser Geraden sämtliche Schmelzen mit mehr als 4.8% Kohlenstoff (Punkt M) sich in den flüssig-festen Komplex L_M + Graphit verwandeln müssen.

Bei weiterer Abkühlung wird sich die Graphitabscheidung längs der Kurve fortsetzen, deren stabiler Teil vom Punkt M ab absteigen muß.

Oben haben wir die beim Zerfall des Zementits auftretende Kristallphase mit X bezeichnet. Diese besteht aus feinen lamellaren Kriställchen von dunkler Farbe. Zuerst hielt ich sie für Graphit, bei Wiederholung meiner Schmelzversuche bemerkte ich, daß diese dunklen Lamellen, bevor sie in Lösung gingen, häufig sich zusammen-

ballten und nach dem Schmelzen als Ölflecken auf der Oberfläche schwammen, bis sie schließlich im Inneren des Metalles verschwanden.

Ferner zeigte sich, daß der größte Teil dieser Lamellen sehr stark von Magneten angezogen wird. Eine qualitative Probe auf Eisen ergab ebenfalls, daß es sich hier nicht um Graphit handelte. Reibt man dieses Pulver auf weißes Papier, so entsteht ein Fleck, der im ersten Augenblick an Graphitstrich erinnert, jedoch erscheint der Letztere in schiefer Beleuchtung viel dunkler und matter. Die vorher geputzten Lamellen befleckten nicht mehr Papier und besaßen einen starken Metallglanz. Von Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, werden diese Plättchen in der Kälte nicht angegriffen; bei längerer Einwirkung von Salpetersäure wird das Eisen ausgelaugt und es bleibt ein kohliger, flockiger Rückstand.

Die von der Oberfläche einer Schmelze (4.8 % C) im Temperaturintervalle 1600—1400° mittels Kohlenspateln abgeschöpften Plättchen enthielten 17.59 % Kohlenstoff. Der theoretische Kohlenstoffgehalt des Karbids FeC beträgt 17.64 %. Trotz der auffallenden Übereinstimmung des gefundenen Kohlenstoffgehaltes mit dem für FeC berechneten ist dieses Resultat nicht ausreichend für die endgültige Entscheidung der Frage nach der chemischen Beschaffenheit der Kristallphase, die sich unterhalb der Zersetzungstemperatur des Zementits abscheidet. Denn die Kristallprobe, die bei der Trennung von der flüssigen Phase anscheinend homogen war, bestand nach dem Erkalten aus kleinen, leicht in Pulver zerfallenden Platten, die sich durch wiederholte Behandlung mit Magneten in zwei Teile zerlegen ließen: einen eisenreichen und einen kohlenstoffreichen (bis zu 80 %); die hochgekohlte Fraktion hinterließ auf Papier eine Spur, die mit der von Graphit vollkommen identisch war. Nach Abreiben dieser Fraktion blieb eine kleine Menge sehr feiner Körner, die das Papier ritzten, sowie glänzender Lamellen, die Papier nicht befleckten. Die Tatsache, daß die erkaltete Probe inhomogen geworden ist, läßt sich vielleicht auf einen partiellen Zerfall des Karbids FeC während der Abkühlung zurückführen. Diese Annahme bedarf jedoch einer experimentellen Bestätigung.

Bei den Bedingungen, unter denen ich meine Versuche ausführte, konnte es kaum gelingen, unzersetzte Kristalle der in Frage kommenden Phase zu erhalten. Ich habe sie daher vorläufig nicht weiter verfolgt und beschränkte mich auf die Feststellung der

Schmelzkurve dieser Phase und das Studium der Struktur der in geeigneter Weise abgeschreckten Legierungen.

In Tabelle 8 sind die Daten zusammengestellt, nach denen die stabile Kurve der primären Kristallisation von Schmelzen konstruiert ist, deren Kohlenstoffgehalt von 4.8 auf 4.1% gesunken ist. In diesem Intervalle fällt die Schmelzkurve steil von 1680° auf 1180°. Die Zerlegung dieser Kurve in zwei solche, die sich im Punkte *D* schneiden, gründet sich auf die unten angeführten, bei der Untersuchung der Struktur erhaltenen Resultate.

Tabelle 8.

Nr. der Punkte auf Diagramm Fig. 9	% Gehalt der Legierungen an Kohlenstoff	Temperatur des Auftretens der ersten Kristalle	Temperatur des Verschwindens der ersten Kristalle	Temperatur des Auftretens der sekundären Kristalle	Gleichgewichtstemperatur der flüssigen Schmelze mit der Kristallphase	Temperatur der vollständigen Erstarrung
14	4.83	1670°	—	—	—	
15	4.81	1670°	—	—	—	
20	4.5	—	—	—	1365°	
16 u. 19	4.45	ca. 1500°	ca. 1380°	Metall gegossen		
17	4.4	—	—	—	<1500° >1400°	
18,21 u. 22	4.38	1420°	<1420° >1405°	1335°	—	1180°

Auf dem Diagramm mit ⊙ bezeichnet.

Die auf dem Diagramm mit Sternchen bezeichneten Punkte 20 und 17 wurden durch die Analyse des flüssigen Metalles erhalten, das bei der in Kolumne 6 der Tabelle angegebenen Temperatur auf die Oberfläche der Schmelze heraufgestiegen war.

Ein klares Bild von den Kristallisationsvorgängen, die sich in der von den Geraden *MN* und *DL* (Fig. 10) abgegrenzten Temperaturzone abspielen, erhält man schon bei der Betrachtung der Struktur der zwischen 1700° und 1100° abgeschreckten Legierungen von zwei verschiedenen Konzentrationen. Mir schien es zweckmäßig, als Repräsentanten der nicht besonders kohlenstoffreichen Materialien diejenigen Legierungen zu wählen, die ihrer Zusammensetzung nach dem Zementit ziemlich nahe kommen. Das Studium der Systeme mit mehr als 6.6% Kohlenstoff dürfte wohl in erster Linie den

Zweck haben, den Einfluß zu untersuchen, den die Karbide solcher Legierungen auf die Vorgänge in den kohlenstoffärmeren Systemen ausüben. Wir werden bald sehen, daß es hierfür vollkommen ausreichend ist, die Struktur eines Metalles mit 7 oder 8% Kohlenstoff kennen zu lernen. Von den vielen Schliffen, die ich herstellen ließ, wählte ich die geeignetsten aus. Die Zusammensetzung und die Abschreckungstemperatur dieser Schliffe sind in Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9.

Nr. der Proben	%-Gehalt an Kohlenstoff	Abschreckungstemperatur
1	6.74	1660°
2	6.73	1100
3	7.73	1300
4	7.60	1600
5	7.4	1640

Wie aus der Tabelle ersichtlich, differiert die Zusammensetzung der ersten Probe von der des Zementits nur um +0.08% und die der zweiten um +0.07. Ein Metall von dieser Zusammensetzung, das aber zwischen 1700° und 1960° abgeschreckt ist, wird, nach den Untersuchungen von HANEMANN und den von mir in Kapitel I beschriebenen, ausschließlich aus Zementitkristalliten bestehen, welche bekanntlich von Salpetersäure nicht angegriffen werden (s. Fig. 4, Tafel I).

Das Photogramm (Fig. 1, Tafel III) eines ungeätzten aus Probe Nr. 1 (Abschreckungstemperatur etwa 1660°) hergestellten Schliffes zeigt aber keine Spur solcher Kristalliten. Der Vordergrund dieses Bildes besteht aus zwei Bestandteilen; ferner sind auf diesem Vordergrunde lange nadelartige primäre Ausscheidungen zerstreut, deren Konturen weder den der grobkörnigen, noch den der feinen FeC_2-Kristalliten ähnlich sind (Fig. 1 u. 2, Tafel I). Vergleicht man die relativen Dimensionen der primären Nadeln und die Richtungen der von diesen ausgehenden seitlichen Zweige bei einem bei 1660° abgeschreckten Materiale mit den dunklen fadenartigen Ausscheidungen und deren Abweichungen, welche wir auf dem Vordergrunde eines ungeätzten und aus einem bei 1700° abgeschreckten Metalls hergestellten Schliffes bereits gesehen haben (Fig. 1, Tafel II), so erkennt man sofort die auffallende Ähnlichkeit dieser beiden Ausscheidungen. Sie unterscheiden sich nur durch die absoluten Dimensionen: die

kleinen Kriställchen des letzteren Metalles sind bei 1680° (Fig. 10 Gerade *MN*) entstanden und konnten sich infolge der Abschreckung nicht mehr weiter entwickeln, während die Kristalle des bei tieferer Temperatur abgeschreckten Metalles (1660°) genügend Zeit hatten, um zu langen Nadeln auszuwachsen (Fig. 1, Tafel III). Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man die vertikale lange Nadel und ihre zwei seitlichen Zweige auf der rechten Seite der Fig. 1 (Tafel III) mit der geneigten Nadel in der Mitte des Schliffes (Fig. 1, Tafel II) vergleicht.

Es sei noch daran erinnert, daß der Kohlenstoffgehalt (6.84 %) des Metalles, welches das helle Feld der eben erwähnten Figur bildet, und der Probe 1 (6.74 %) fast der gleiche ist.

Ferner haben die gut ausgebildeten Nadeln des Schliffes (Fig. 1, Tafel III) nichts Gemeinsames mit Graphit. Ihre dunkle Farbe ist wohl dadurch bedingt, daß die Substanz dieser Nadeln weicher als die des Vordergrundes ist und den wegen der Kleinheit ihres Querschnitts Vertiefungen bilden. Behandelt man diese Kristallite eine kurze Zeit lang mit Salpetersäure, so tritt fast keine Änderung in ihrem Aussehen ein. Jedenfalls genügt ein leichtes Abreiben derselben auf mit Alkohol befeuchtetem Gemsleder, damit sie ihre bräunliche Färbung wieder bekommen.

Das nächste Lichtbild (Fig. 2, Tafel III) stellt denselben Schliff dar, nachdem er mit Salpetersäure geätzt und mit Gemsleder abgerieben ist. Weder die Größe noch das Aussehen der Nadeln haben sich dabei geändert, nur ist die uns bereits bekannte Struktur des Vordergrundes viel deutlicher geworden.

Indem ich die Erörterung dieser Struktur vorläufig beiseite lasse, gehe ich zu der Untersuchung der Änderungen der bei 1680° entstehenden primären Kristalliten in Abhängigkeit von der Erniedrigung der Abschreckungstemperatur und von der Zunahme des Kohlenstoffgehalts der Schmelze über.

Das Photogramm (Fig. 3, Tafel III) eines Schliffes von einem bei 1300° abgeschreckten und 7.13 % C enthaltenden Metalls (Probe 3) gibt eine klare Vorstellung von dem Aussehen und der Größe der Kristallite, die längs der Kurve *MD* (Fig. 10) zur Abscheidung gelangen. Der dem angeführten Lichtbilde entsprechende Schliff ist aus der oberen Fläche der Legierung hergestellt, die noch vor der Abschreckung rasch erkaltete. In den zentralen Teilen dieser Schmelze ist die betreffende Komponente zum Teil zerfallen, stellenweise fast gänzlich verschwunden, indem sie sich in ein Struktur-

element verwandelt hat, das von Salpetersäure geätzt wird (siehe Fig. 4, Tafel IV und Fig. 1, Tafel V).

Oberhalb 1300° findet also eine Umwandlung der pfeilartige Komponente (FeC) statt, entsprechend der Formel:

L + (FeC?) ⟶ Kristallphase, die von Salpetersäure dunkel wird. (3)

Die verschiedenen Stadien dieses Zerfalls lassen sich an dem Aussehen der nadelartigen Kristallite erkennen, welche die Bildfläche nach allen Richtungen durchkreuzen (Fig. 4, Tafel III).

Nach Behandlung des Schliffes mit Salpetersäure (1 : 4) während 2—3 Minuten wurde das helle Feld vollkommen dunkel, und der Rest der Nadeln schien dann heller zu sein.

Betrachtet man das Lichtbild (Fig. 4, Tafel III) etwas näher, so sieht man in der Mitte der unteren Hälfte desselben eine etwas geneigte Nadel mit zwei Auswüchsen nach unten und einem nach oben; das linke Ende dieser Nadel ist fast unter einem rechten Winkel gebogen. Denkt man sich dieses Ende aufgerichtet und den mittleren links von den Auswüchsen weggeschmolzenen Teil hinzugefügt, so würde man einen Kristalliten erhalten, der mit der vertikalen auf Fig. 1 (Tafel III) dargestellten Nadel identisch sein würde. Die Enden der gebogenen Nadel (Fig. 4, Tafel III) und ihrer Auswüchse erinnern ihrer Form nach an stark abgeschmolzenen Kandiszucker. Bevor die Umwandlung (3) stattgefunden hat, haben sich an den drei erwähnten Auswüchsen noch zwei angeschlossen: einer von unten und einer von oben, worauf man aus dem auf der Photographie kaum sichtbaren fadenartigen Bündel schließen kann, das die Reste dieser Zweige mit dem Stiel verbindet. Weiter unten werden wir sehen, daß der Bestandteil, der leicht von Salpetersäure geätzt wird, in großen Mengen auskristallisiert und kompakte Kristallite bildet, die sich ziemlich gleichmäßig nach allen Seiten von ihrem Kristallisationszentrum aus entwickeln. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Nadel, die schon zum Teil von analogen Bildungen umfaßt ist, sich infolge des Andrängens dieser kompakten Masse verbiegt.

Auf dem betrachteten Schliffe sind viele solche Nadeln zu sehen, dagegen ist auf dem Schliffe von Probe 1 keine einzige vorhanden.

Wir sind also berechtigt anzunehmen, daß die erwähnte Nadel gerade gewachsen war und erst durch die nachherige Kristallisation des umgebenden flüssigen Metalles eine Biegung bekommen hat. Die

Dicke dieser Nadel beträgt, wie aus dem 100fach vergrößerten Lichtbilde zu ersehen ist, nicht weniger als 0.03 mm. Es scheint unmöglich zu sein, daß solche Graphitlamelle sich reckeckig verbiegen konnte.

Betrachtet man etwas näher das Metall, welches das Ende einer bebeliebigen dieser Nadeln umgibt, so sieht man, daß es von einer geschlängelten aus der Spitze der Nadel ausgehenden Linie durchzogen ist.

Mit solchen Linien ist der ganze weiße Vordergrund bedeckt. Diese Linien stellen wahrscheinlich die letzten Reste der fast gänzlich aufgelösten Nadeln dar. Die Änderungen der Dimensionen der primären Bildungen zeigen ferner, wie rasch sich die Umwandlung der längs der Geraden *MD* abgeschiedenen Kristallphase vollzogen hat. Diese begann nicht oberhalb 1400°, denn beim Abschrecken bei 1300° (Probe 3) waren noch stellenweise ganze Kristallite anzutreffen (s. Fig. 3, Tafel III) und bei 1100° haben sich die kleinen Kriställchen schon gänzlich gelöst. Die Abkühlung von 1370° auf 1100° dauerte weniger als 2 Minuten. Nun haben meine Vorversuche ergeben, daß sich Graphit in Eisen, das schon 4.2% Kohlenstoff enthält, unterhalb 1500° sehr langsam auflöst. Eine einfache Berechnung ergibt, daß die Zeit, die nötig ist, um eine Graphitmenge zu lösen, die 0.1 des in den primären Ausscheidungen enthaltenden Kohlenstoffs ausmacht, mindestens 7 Minuten betragen muß (bei 1400°).

Eine genaue mikroskopische Untersuchung der ganzen Oberfläche des Schliffes, dessen einen Teil die Fig. 4 (Tafel III) wiedergibt, zeigte, daß nicht alle primären Nadeln aus dem homogenen Metalle, das wir auf der Photographie sehen, gebildet sind. Ein Teil dieser Nadeln besteht aus einem Konglomerat von Graphit und einem Metalle, das von Salpetersäure dunkel gefärbt wird. Solche Bildungen haben, falls sie bei der Bearbeitung des Schliffes nicht abbröckelten, eine durchfurchte Oberfläche, wie man sie auf dem oberen und unteren Teil des Lichtbildes dieses Schliffes sieht.

Das Studium der physikalischen Eigenschaften und die metallographischen Untersuchungen der längs der Kurve *MD* primär abgeschiedenen Kristalle führen also zum Schluß, daß dieselben keinesfalls Graphit zu sein brauchen. Ferner geht aus den Ergebnissen der chemischen Analyse hervor, daß die fragliche Phase wahrscheinlich aus Molekülen des Karbids FeC besteht.

Dieses Karbid samt der flüssige Phase mit 4.5% Kohlenstoff (siehe S. 35, Tabelle 8) wandeln sich (Punkt *D*, Fig. 10) in Kristallite um, die sich durch das Verhalten gegenüber Salpetersäure sehr scharf

von Zementit unterscheiden. Ver-läuft dieser Umwandlungsprozeß stabil, so bleibt die Temperatur konstant; im entgegengesetzten Fall erfolgt er in einem Temperaturintervall, dessen obere Grenze die Temperatur des stabilen Gleichgewichtes und dessen untere diejenige Temperatur ist, bei der die chemische Reaktion zwischen den Kristallen FeC und der flüssigen Phase praktisch 0 ist.

Wie schon erwähnt, schwankte die Temperatur des maximalen Flüssigwerdens zwischen 1336° und 1370° (siehe S. 32, Tabelle 7). Nach diesem Prozeß trat sofort eine energische Kristallisation auf, — eine Erscheinung, die wegen des sehr steilen Verlauf der Schmelzknrve sich nur so deuten läßt, daß die flüssige Phase etwas oberhalb 1350° sich mit den Molekülen derjenigen Kristallphase schnell sättigte, die von Salpetersäure geätzt wird und die sich bei konstanter Temperatur fortwährend, gemäß der Formel (3) bildet, bis die flüssige Schmelze oder das Karbid FeC verschwindet. Aus diesem Grunde habe ich die dieser Umwandlung entsprechende Gerade DL (Fig. 10) in der Höhe 1360° gezogen. Diese Lage der Geraden DL stimmt außerdem noch mit der Lage des am meisten gekrümmten Teils der Kurve MDB überein. Unterhalb der Geraden DL ist die Fortsetzung der Kurve MD metastabil, dagegen die Löslichkeitskurve der Phase, die von Salpetersäure dunkel wird, stabil.

Kapitel IV.

Metastabile Kristallisationsvorgänge von 1680° bis zu 1360° einschließlich.

Bei der Betrachtung der Struktur verschiedener Legierungen sind wir nicht eingegangen auf die Frage nach der Ursache des eutektisch-ähnlichen Gefüges des Metalles, das die Karbidkristallite umgibt, ebensowenig auf die Frage nach der Bildungsweise und der Beschaffenheit der Dendriten und der Schichten, welche die Zementitadern des Vordergrundes voneinander trennen. Wir wissen schon, daß sowohl die Dendriten wie auch die Substanz des zweiten Bestandteiles des Vordergrundes leicht von Salpetersäure angegriffen werden, wobei sie sich je nach der Dauer der Einwirkung ($1^1/_2$, 3 oder mehr Minuten) dunkelbraun oder sammetschwarz färben. In diesem Kapitel wollen wir nur die Bildungsbedingungen festzustellen versuchen; mit der Bestimmung der Zusammensetzung derselben werden wir uns im nächsten Kapitel beschäftigen.

Für die Untersuchung des betreffenden Strukturelementes war verdünnte Salpetersäure ein unersetzbares Reagens, da sie sowohl

auf die ursprüngliche Substanz der Dendriten, wie auch auf deren metallische Zerfallsprodukte energisch einwirkt. Die anderen Reagenzien, wie z. B. Schwefel-, Salz- und Pikrinsäure erwiesen sich zwar als sehr wertvolle Reagenzien für die Bestimmung des Zersetzungsgrades der Dendriten, hatten aber den Nachteil, daß sie sekundäre Erscheinungen deutlich hervortreten ließen, welche die primäre Kristallisation gleichsam verschleierten. Ferner greift Salpetersäure, worauf schon von MOISSAN hingewiesen wurde, in der Kälte Zementit fast gar nicht an. Dieses Verhalten der verdünnten Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure 1.4 + 4 Vol. Wasser) habe ich nachgeprüft an einem Schliffe eines langsam abgekühlten Metalls mit 1.8 % C, welches mir von meinem Kollegen Herrn Kapitän N. T. BELAJEW in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war. Herr BELAJEW behandelte ein Eisenstück, aus welchem eine Probe zur Herstellung eines Schliffes abgeschnitten war, mit verdünnter Schwefelsäure, wobei er Zementit erhielt. Dieser Zementit war meistenteils grobkörnig, der kleinere Teil bestand jedoch aus feinen Nadeln. Das bei einem Ätzen von $^1/_2$, 1, 3, 5 Minuten Dauer entwickelte Bild war sehr vorzüglich: die feinsten Zementitfäden glänzten auf dem dunklen Vordergrunde. Durch die nächste Ätzung (3 Minuten) bekam der Vordergrund eine sammetschwarze Farbe. Die weitere Ätzung während 5 Minuten verursachte keine Änderung in dem Aussehen des Schliffes, vergrößerte aber die Tiefe des Vordergrundes. Für uns ist das wichtig, daß selbst die feinsten Nadeln, die nach der ersten Ätzung sichtbar wurden (100fache Vergrößerung), auch nach 3 Minuten Ätzdauer unverändert geblieben waren. Um Mißverständnisse zu vermeiden, will ich bemerken, daß die feinen aber dichten Zementitanhäufungen stets etwas gefärbt erscheinen, wenn man die Waschflüssigkeit (Wasser, Alkohol oder Äther) an der Luft verdunsten ließ. Nach Abreiben derselben auf Gemsleder erhielt man sie ganz rein.

Nach diesen Ausführungen gehen wir zur Beschreibung der Struktur des Vordergrundes unserer Schliffe über.

Wie bereits früher erwähnt, wies ein Schliff einer Legierung, die 12.56 % C enthielt und etwas oberhalb der Geraden RS' (Fig. 10) abgeschreckt war, zwischen den FeC_2-Kristalliten noch einen doppelten Bestandteil auf, der stellenweise von Zementitnadeln durchsetzt war (Fig. 4, Tafel I). Von Dendriten oder FeC-Kristallen war nichts zu sehen. Die Zementitnadeln sind rein und scharf ausgeprägt. Daraus ist zu schließen, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit so groß war, daß

die flüssige Phase, bevor sie mit den in großen Mengen vorhandenen FeC_2-Kristallen in Reaktion treten konnte, primären Zementit abzuscheiden begonnen hat, wobei ihre Zusammensetzung sich längs der Kurve *RM* änderte. Bei der Abkühlung der Schmelze unterhalb der Geraden *MN* dürfte man erwarten, daß die Kristallisation des Zementits, infolge der starken Unterkühlung der flüssigen Phase sich längs des metastabilen Teils der Kurve *MR* fortsetzen wird, die in diesem Gebiete rechts von der Kurve stabilen *MD* verläuft. Betrachtet man indessen die Umrisse der Zementitnadeln etwas näher, so sieht man, daß sie von schmalen Streifen eines dunklen Bestandteils umsäumt sind; folglich war die flüssige Schmelze mehr mit dieser Substanz gesättigt als mit Zementit. Mit anderen Worten: Bei der Bildungstemperatur dieser neuen Phase war ihre Löslichkeitskurve mehr nach links als die Löslichkeitskurve des Zementits verschoben. Falls das Anwachsen der Kristalle, die die dunkle Zone bilden, die Übersättigung der flüssigen Phase mit Zementit infolge der außerordentlich großen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu verhindern vermag, so wird die weitere Kristallisation von der gleichzeitigen Ausscheidung beider Kristallphasen begleitet sein, wodurch die Struktur des die Zementitnadeln umgebenden Metalls eine eutektisch-ähnliche sein wird. Die in die Augen springende Ähnlichkeit zwischen der Struktur des Vordergrundes unseres Photogramms mit dem Ledeburit darf nicht mehr sonderbar erscheinen, da Zementit ein gemeinsamer Bestandteil desselben ist. Beachtet man ferner, daß der mittlere Kohlenstoffgehalt des Metalls, das die Karbidkristalle (FeC_2) umgibt, 6.3 % beträgt (siehe Tabelle 2), so wird es klar, daß es sich hier nicht um Ledeburit handeln kann. Wenn man sogar annimmt, daß alle Räume zwischen den FeC_2-Kristalliten von einer Substanz erfüllt sind, die eine Struktur hat, wie wir auf Photogramm 4 (Tafel I) sehen, so ergibt sich nach einer einfachen Berechnung, daß der Gehalt an Kohlenstoff in der dunklen Phase etwa 5 % betragen muß.

Ist die angeführte Deutung richtig, so darf man vermuten, daß auf dem Fordergrunde eines Metalles, das langsam erkaltete (unterhalb *MN*) und nachher abgeschreckt war, die primären Bildungen der Phase auftreten werden, die von Salpetersäure dunkel werden. Die uns bereits bekannten Mikrophotogramme (Fig. 2 u. 3, Tafel II) bestätigen diesen Schluß vollkommen. Der primäre Charakter der dunklen Phase tritt sehr deutlich in Fig. 2 (Tafel III) hervor. Die Legierung (siehe Nr. 1, Tabelle 9), die diesem Photogramm ent-

spricht, enthält 6.74% Kohlenstoff, und daher ist es begreiflich, daß sie, trotz der raschen Abkühlung vor dem Abkschrecken, keine Reste von FeC_2 aufweist. Bei Legierungen dagegen, die kohlenstoffreicher und bei tieferen Temperaturen als Probe 1 (Tabelle 9) abgeschreckt wurden, außer der Pfeile FeC sind stets FeC_2-Reste anzutreffen. Auf Photogramm 1 (Tafel IV) eines geätzten Schliffes, hergestellt aus einer Eisensorte die 7.4% C enthielt, sieht man deutlich, daß die Substanz der dunklen Zone, die die Karbidreste umgibt, unmittelbar in Dendrite von derselben Farbe übergeht. Auf diesem Schliffe waren keine Zementitnadeln vorhanden. Es ist interessant hervorzuheben, daß ganze Reihen von Globuliten, welche zweifellos die Durchkreuzungen von Dendriten darstellen, sich von der einen Seite der Karbidbildungen nach der anderen Seite (siehe mittleren rechten Teil des Bildes) hinziehen; in der Karbidmasse, in der Richtung dieser Globulitreihe, ist mitunter ein oder zwei, oder sogar eine ganze kreuzförmige Gruppe von kleinen Globuliten anzutreffen. Diese Beobachtung ist sehr wichtig, weil sie darauf hinweist, daß die kräftigen Bildungen, die man auf dem Lichtbilde sieht, nicht aus ihrer ursprünglichen Substanz FeC_2, sondern aus dessen Zerfallsprodukten bestehen, denn das Vorkommen solcher Kristallite in diesen, die sicherlich außerhalb der Karbidmasse sich gebildet haben, ist nur dann möglich, wenn die Substanz dieser stabförmigen Bildungen bei der Temperatur des Anwachsens der Dendrite plastisch war. Diese Änderung der Konsistenz der Karbidkristallite läßt sich nur in der Weise erklären, daß dieselben zuerst in Graphit und Zementit zerfallen, und daß letzterer wiederum sich in eine flüssige Phase und in FeC-Plättchen zerlegt. Infolge der raschen Abkühlung hat die flüssig-feste Phase keine Zeit gehabt sich zu differenzieren und daher ist in der Legierung ein Konglomerat zurückgeblieben, das den ursprünglichen Karbidkristallen sehr ähnlich ist. Diese Annahme hat sich bei den folgenden Ätzprozessen bestätigt. Auf demselben Photogramm in der unteren Hälfte sind dunkle Stellen sichtbar, auf denen vor der Ätzung graue Streifen der Zerfallprodukte des Karbids FeC_2 vorhanden waren. Nach dem Ätzen sind sie wahrscheinlich zerstäubt. Letztere Erscheinung tritt noch deutlicher auf dem Schliff (Fig. 2, Tafel IV) der vierten Probe (Tabelle 9) hervor. Im übrigen ist dieses Lichtbild dem vorigen ganz analog. Auch hier sind keine Zementitnadeln zu sehen, nur sind die Bildungen des dunklen Strukturelementes infolge der tieferen Abschreckungstemperatur noch mehr ausgewachsen. In der Mitte dieses

Photogramms befindet sich eine dunkle Insel, von deren Ufern Reihen von Globuliten ausgehen. Weder im Innern noch an der Oberfläche dieser Insel sind Reste von FeC_2 zu sehen. Diese Insel ist auch auf dem unteren rechten Teil (Fig. 3, Tafel IV) zu sehen. Vergleicht man die Metallzone, die das Karbid umfaßt, mit dem Metall, das nach dem Ätzen die Insel bildete, so sieht man, daß sie nicht nur in struktureller Beziehung identisch sind, sondern daß sie auch gleichzeitig, d. h. in einem und demselben Temperaturintervall kristallisieren. Aus der Tatsache ferner, daß die Breite der Zone (siehe Fig. 1 u. 2, Tafel IV) mit der Erniedrigung der Abschreckungstemperatur zunimmt, folgt, daß die Insel und die Zone vor dem Abschrecken, der helle eutektisch-ähnliche Vordergrund aber mit den feinen dunklen Kristalliten während des Abschreckens entstanden sind, woraus weiter hervorgeht, daß bei den Abschreckungstemperaturen dieser beiden Proben der Zementit erst bei starker Unterkühlung während der Abschreckung sich gebildet hat, vorher aber die Phase kristallisierte, die von Salpetersäure angegriffen wird. Diese Tatsachen beweisen die Richtigkeit unserer Behauptung, daß nämlich die Löslichkeitskurve des Zementits im Temperaturintervalle von 1660—1600° rechts von der Löslichkeitskurve des dunklen Bestandteils verläuft.

Diese auffallende Änderung in der Wachstumsfolge dieser Phase entsprechend der Abkühlungsgeschwindigkeit wird auf dem bereits angeführten Photogramm (Fig. 2, Tafel IV) durch die Umwandlung der Insel dieser Phase in längliche Dendriten veranschaulicht und ist für sie sehr charakteristisch. Wir können sogar voraussagen, daß bei zwischenliegenden Abkühlungsgeschwindigkeiten diese Phase aus großen breiten Dendriten bestehen wird, die mit ihren Grundflächen zusammengewachsen sind. Die Fähigkeit, bei relativ rascher Abkühlung nicht zu großer Metallmengen (nicht > 200 g) diese Struktur anzunehmen, ist der wesentliche metallographische Unterschied dieser Phase von dem Austenit, welcher stets, wenigstens unter meinen Versuchsbedingungen, in Form von Dendriten verschiedener Dimensionen kristallisiert. Diese Angabe wird uns sehr dienstlich sein bei der Erörterung der Struktur der Legierungen, die ihrer Zusammensetzung nach dem Eutektikum nahe kommen.

Das Photogramm (Fig. 3, Tafel III) welches einen Teil eines Schliffes wiedergibt, der aus einem bei 1300° abgeschreckten Metalle hergestellt ist, veranschaulicht die Anordnung der Löslichkeitskurven der drei Phasen, die sich in dem von den Geraden MN und DL

begrenzten Temperaturintervalle abscheiden können. Den Nadeln des Karbids FeC entspricht, wie schon früher gezeigt wurde, die Kurve *MD*; dann folgt die Kurve (— · — · —), längs deren die dunklen Dendriten kristallisieren, und schließlich die am tiefsten gelegene Löslichkeitskurve des Zementits (— — — —). Die letzteren beiden Kurven sind selbstverständlich metastabil; ihre absolute Lage ließ sich aus unseren Versuchsergebnissen noch nicht feststellen.

Die Mikrophotographie 4 (Tafel IV) stellt den inneren Teil desselben Schliffes dar, der Fig. 3 (Tafel III) entspricht. Dieses Photogramm bestätigt wiederum die bereits früher erwähnte Passivität des Bestandteiles, welcher von Salpetersäure angegriffen wird, gegenüber Pikrinsäure (4%ige alkoh. Lösung). Dasselbe Resultat erhalten wir bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Allgemein wird es, wenn das Metall nicht unterhalb 1200° abgeschreckt ist, weder von Schwefel- noch Pikrinsäure, selbst nach 5 Minuten langer Einwirkung, angegriffen. Die dabei entstehende Färbung verschwindet durch Reiben an mit Alkohol befeuchtetem Gemsleder rasch. Letzteres Photogramm ist noch dadurch interessant, daß es uns das Endprodukt des zerfallenden FeC: Graphit, und zwar in der Form zeigt, wie er bei gewissen Eisensorten (7.5% C, siehe Goerens) gewöhnlich vorkommt. Nach diesen Ausführungen ist es klar, daß die Metallzone, die den Graphit umgibt, nicht Austenit sein kann. In dem folgenden Kapitel wollen wir nachzuweisen versuchen, daß die wahrscheinlichste Zusammensetzung dieses Bestandteiles vor seinem Zerfall der Formel Fe_4C entspricht.

Kapitel V.

Stabile und metastabile Kristallisationen von 1360° bis zu 1130°.

Am Schlusse des Kapitels III wurde gezeigt, daß die Gerade *DL* unseres Diagrammes (Fig. 10) dem Beginne der Kristallisation der Kristallite, die von Salpetersäure angegriffen werden, entspricht. Diese Phase scheidet sich bei der Geraden *DL* aus einer Schmelze aus, deren Gehalt an Kohlenstoff etwa 4.5% beträgt (siehe Tabelle 8).

Andererseits bestand die Schmelze, die bei 1100° abgeschreckt war und 6.73% Kohlenstoff enthielt, fast ausschließlich aus der früher betrachteten Kristallart (Fig. 4, Tafel III) und aus Nadelresten, die bedeutend mehr als 6.6% C enthalten. Folglich muß der Kohlenstoffgehalt der Kristalle, die sich unter stabiler Abkühlung

bei 1360° und bei noch tieferen Temperaturen ausscheiden, mehr als 4.5 und weniger als 6.6% betragen.

Beachtet man ferner, daß die unterkühlten Schmelzen, die längs der Kurve *MD* stabil kristallisieren, bei Temperaturen von nahe 1700° ebenfalls Kristalle des betreffenden Bestandteiles ausscheiden, so ist die Annahme berechtigt, daß sein Gehalt an Kohlenstoff unbedingt mehr als 4.8% beträgt.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung der in Tabelle 10 angeführten Proben gibt Aufschluß nicht nur über die Zusammensetzung der fraglichen Phase, sondern auch über die Vorgänge, die sich bei ihrem Zerfall abspielen.

Tabelle 10.

Nr. der Proben	%-Gehalt an Kohlenstoff	Abschreckungstemperatur	Form der Probe
1 (s. Tabelle 9, 2)	6.73	1100°	Gußstück
2	5.5	1400°	Tropfen von $1^1/_2$ g
3	5.3	>1600° <1700°	Tropfen
4	4.92	etwa 1000°	Gußstück
5	4.81	1120°	„
6	4.58	1650°	„
7	4.4	1160°	„
8	4.2	Ein bohnenförmiger Tropfen abgeschöpft an d. Oberfläche d. Legierung Nr. 7 zwischen 1240 und 1200°.	

Die meisten aus der Legierung 4 hergestellten Schliffe wurden nach dem Ätzen mit Salpetersäure vollkommen schwarz, nur zwei von diesen, die dem unteren Teil der Legierung entsprachen, zeigten auf dem dunklen Vordergrunde stellenweise helle Metallgebiete. Unter dem Mikroskop sieht man auf dem eutektischähnlichen Vordergrunde Dendriten, die identisch sind sowohl den großen Bildungen als auch dem dunklen Bestandteile des Vordergrundes selbst.

Das Feld des Mikrophotogrammes 1 (Tafel V) umfaßt einen Teil des unteren Randes des Gußstückes. Der primäre Charakter des grauen Saumes ist außer Zweifel, weil er der Abkühlungsfläche entspricht; ferner geht die Substanz dieses Saumes in Dendrite über, die von dem helleren Vordergrunde umgeben sind.

Der letzte Schliff ist mit Pikrinsäure geätzt, daher auch die

grau Farbe der primären Ausscheidungen. Salpetersäure färbt diesen Saum mit den Dendriten schwarz.

Es sei noch bemerkt, daß Probe 4 keine Nadeln des Karbids FeC aufweist.

Auf den Schliffen der Probe 5 sind zwischen den kompakten primären Bildungen, die mehr als $^3/_4$ des ganzen Gußstückes ausmachen, Nadeln und Schlangen zu sehen. Die Umrisse des ins Eutektikum hineinragenden Besandteiles sind sehr deutlich, wie es aus Photogramm 2 (Tafel V) zu ersehen ist.

Die Lichtbilder 3 und 4 (Tafel V) zeigen die Struktur der Probe 7, Tabelle 10. Das erste ist von einem ungeätzten, das zweite von einem mit Salzsäure geätzten Schliffe aufgenommen. Die sehr deutlich abgegrenzten primären Ausscheidungen vereinigen sich auf der geätzten Metalloberfläche mit den Dendriten, die das Eutektikum umgibt. Die großen Kristalle des dunklen Bestandteiles nehmen fast $^1/_3$ der Fläche des axialen Schnittes des Gußstückes ein, die übrigen $^2/_3$ — das Eutektikum.

Die Verteilung des primären Bestandteiles zwischen dem Eutektikum zeigt das Photogramm 1, Tafel (VII) (Vergrößerung 66).

Die mikroskopische Untersuchung des Schliffes, welcher aus der Hälfte des oberhalb 1200° abgepreßten Tropfens der Probe 8 hergestellt war, ergab, daß die äußere dünne Schicht ausschließlich aus dem Bestandteil gebildet ist, der von Salpetersäure angegriffen wird; von dieser Schicht aus erstrecken sich stellenweise kleine Dendrite von demselben Strukturelement; der übrige Teil der Schliffläche besteht aus Eutektikum. Der Gesamtgehalt des Tropfens an Kohlenstoff beträgt 4.2%, der des Saumes und der Dendriten, wie erwähnt (S. 46), über 4.8%; also enthält das Eutektikum etwas weniger als 4.2% Kohlenstoff.

An sämtlichen eben betrachteten Proben bestanden die aus der flüssigen Phase unterhalb der Geraden DL abgeschiedenen Kristallite offenbar nicht aus Moleküle des Zementit, sondern aus Molekülen der kristallischen Phase, die bei der Umwandlung des Komplexes L_D + FeC ausfällt. Mithin verläuft unterhalb des Punktes D (Fig. 10) die Schmelzkurve des Zementits tiefer als die der Phase, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 4.8 und 6.6% liegt.

Die Bestimmung der Endtemperatur der Kristallisation der Legierungen mit mehr als 4.2% Kohlenstoff wurde dreimal wiederholt. In Tabelle 11 sind die Beobachtungen für drei Versuche an Legierungen mit 4.5, 5.5 und 6.1% C angeführt.

Tabelle 11.

Versuch I		Versuch II		Versuch III	
Intervall zwischen zwei Beobachtungen in Sekunden	Temperatur	Intervall zwischen zwei Beobachtungen in Sekunden	Temperatur	Intervall zwischen zwei Beobachtungen in Sekunden	Temperatur
0	1280°	0	1280°	0	1367°
30	1218°	28	1297°	15	1179°
80	1130°	82	1132°	30	1185°
70	1155°	65	1150°	30	1130°
40	1174°	45	1174°	30	1130°
30	1110°	25	1110°	30	1100°
25	1110°	25	1110°		
25	1124°	25	1124°		

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die stabile eutektische Kristallisation, welche von einer gleichzeitigen Ausscheidung der γ-Phase (Austenit) und der von Salpetersäure angreifbaren Kristallite begleitet wird, bei etwa 1180° erfolgt. Auf der Höhe dieser Temperatur wurde die Gerade EC (Fig. 10) gezogen. Die Konzentration des Durchschnittspunktes der Austenitkurve mit der Kurve BD und der Geraden EC ist auf Grund der oben beschriebenen Struktur der 8. Probe (Tabelle 10) zu 4.1% Kohlenstoff angenommen. Die Gerade $E'C'$ entspricht dem metastabilen Austenit-Zementiteutektikum.

Ist nun die Konzentration des Punktes $B = 4.1\%$ Kohlenstoff, so ergibt sich durch eine einfache Berechnung, daß die Menge der flüssigen Phase in den Schmelzen mit 4.8 und 4.4% Kohlenstoff bei 1180° $^1/_4$ bzw. $^2/_3$ des ganzen Gußstückes betragen muß, falls die vor dieser Temperatur abgeschiedene Kristallphase 5% Kohlenstoff enthält. Wir haben aber schon gesehen, daß bei Probe 4 der binäre Bestandteil fast gänzlich fehlte, während bei den Proben 5 und 7 (Tabelle 10) die Menge desselben Bestandteiles mit der oben berechneten gut übereinstimmt.

Ferner wurden von Probe 5 zwei Stücke, die kein Eutektikum enthielten, abgebrochen und analysiert. Der Kohlenstoffgehalt dieser Stücke schwankte zwischen 5.02 und 5.4%.

Aus allen diesen Ergebnissen ist wahrscheinlich, daß die sich längs der Kurve DB ausscheidenden Kristalle 5% Kohlenstoff enthalten, d. h., sie bestehen aus den Molekülen Fe_4C, denen 5.08% C zukommt.

Die Schmelzkurve des Zementits ist auf dem Diagramm neben der Kurve *D B* gezeichnet, weil bei den Schmelzen mit 4.2—4.4% Kohlenstoff bei geringer Unterkühlung stets das gleichzeitige Kristallisieren des Karbids Fe_4C und des Zementits beobachtet wird; mitunter treten auch primäre Zementitnadeln auf, wie es auf Photogramm 1 (Tafel VII) zu ersehen ist.

Auf den sämtlichen bis jetzt betrachteten Schliffen sind die primären Ausscheidungen von einem binären, eutektischartigen Bestandteile umgeben, dessen eines Strukturelement (das helle Element) stets Zementit ist; das zweite Element rings um das Karbid Fe_4C ist mit diesem zweifellos identisch. In einer gewissen Entfernung von den Fe_4C-Dendriten zeigt dieses Element dasselbe Verhalten Reagenzien gegenüber wie Fe_4C nur bei Schmelzen, die mehr als 5% Kohlenstoff enthalten und höher als bei 1600° abgeschreckt sind; bei den übrigen Schmelzen ist dieses Element gegenüber Pikrin- und besonders gegenüber Schwefelsäure viel aktiver als die Kristalle des Karbids Fe_4C.

Diese Inhomogenität tritt besonders deutlich auf den Schliffen der Proben 6 und 7 hervor.

Der eutektischähnliche Vordergrund dieser Schliffe schien nach dem Ätzen mit verdünnter Schwefelsäure während 12 Minuten mit hellen Flecken des unangegriffenen Metalles bedeckt zu sein, dessen Mitte durch die Reste der FeC-Nadeln dunkel blieb. Diese Flecken waren auf der ganzen von dem binären Bestandteile eingenommenen Fläche gleichmäßig verteilt. Sie haben fast dieselben Dimensionen und sind durch ein Metall von eutektischer Struktur voneinander getrennt. In der Mitte des Photogrammes 1 (Tafel VI) ist auf dem Schliffe Probe 7 eine der beschriebenen Bildungen zu sehen.

Wird dieser Schliff mit Salpetersäure geätzt, so tritt die binäre Struktur der hellen Flecken auf und in deren Mitte die primären Fe_4C-Kristalle. Dies ist durch das Photogramm 2 (Tafel VI) veranschaulicht. Die Struktur des von den großen Fe_4C-Kristallen umgebenen binären Bestandteiles ließ sich selbst bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure nicht erkennen; dagegen beim Ätzen mit erwies sie sich Salpetersäure als identisch mit der Struktur der hellen Flecken. Folglich müssen sie beide aus Molekülen von Fe_4C bestehen.

Was die Natur der dunklen Adern anbetrifft, die beim Ätzen des Schliffes mit Schwefelsäure in den Räumen zwischen den hellen Flecken auftreten, so ließ sich aus der Zusammensetzung des

Materiales des hergestellten Schliffes der Schluß ziehen, daß dieselben aus Austenit bestehen, der ja von Schwefelsäure dunkel wird.

Zur Nachprüfung dieser Annahme wurde eine Schmelze mit 3.47% Kohlenstoff hergestellt. Von dieser Schmelze wurden bei 1600° flüssige Proben genommen und sofort in Eiswasser abgeschreckt; der übrige Teil erkaltete im Tiegel bis auf 1200°, wurde sodann aus dem Tiegel entfernt und bei 1150° ebenfalls in Eiswasser abgeschreckt.

Der Schliff des Tropfens (Fig. 3, Tafel VI) kann als Illustration zur Theorie von Tammann dienen, wonach die Anzahl der Kristallisationszentra mit steigender Unterkühlung zunimmt. Der helle Vordergrund besteht aus Ledeburit, dessen Elemente sich bei 500-facher Vergrößerung sehr deutlich differenzieren. Ein Vergleich dieses Photogrammes mit dem letzten der Tafel VI ergibt, daß die Anzahl der Kristallisationszentra in dem bei 1600° abgeschreckten Tropfen 100mal größer ist, als die Anzahl der Kristallisationszentra in dem im Tiegel erkalteten Metalle.

Lichtbild 4 (Tafel VI) zeigt einen Schliff, welcher 5 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure geätzt wurde. Der primäre Austenit und seine Schichtungen im Ledeburit sind dunkelgrau gefärbt. Die Abkühlungs- und Abschreckungsbedingungen dieser untereutektischen Schmelze waren dieselben wie bei der Schmelze 7 (Tabelle 10).

Die angeführte Erklärung für die fleckenartige Struktur des eutektischähnlichen Bestandteiles der mit Schwefelsäure geätzten Schliffe von Legierungen, die weniger als 5% Kohlenstoff enthalten und oberhalb 1150° abgeschreckt waren, sowie von solchen, die noch mehr Kohlenstoff enthalten und zwischen 1150—1700° abgeschreckt waren, erwies sich also als vollkommen richtig.

Die mit Schwefelsäure beim Ätzen der Schliffe einer Legierung mit 3.47% Kohlenstoff erhaltenen Resultate sind insofern wichtig, als sie den Unterschied zwischen der chemischen Natur des Austenits und der des Karbids Fe_4C sehr deutlich hervortreten lassen. Die schwachen Anlauffarben, mit der sich die Fe_4C-Ausscheidungen beim Ätzen mit Schwefelsäure mitunter färben, verschwinden sofort durch Reiben der Schliffe mit alkoholfeuchtem Gemsleder. Dagegen bleibt die Färbung des Austenits bei analoger Behandlung ganz unverändert. Ferner findet bei den untereutektischen Legierungen während des Ätzens eine starke Gasentwickelung statt; dagegen war die Gasentwickelung auf der Oberfläche des Schliffes von Probe 7

(Tabelle 10) bei der Behandlung mit derselben Säure bedeutend schwächer.

Aus Tabelle 10 ist ersichtlich, daß Schmelze 6 noch im flüssigen Zustande abgeschreckt war. Sie kristallisierte also bei sehr starker Unterkühlung. Entsprechend dem Diagramm (Fig. 10) mußte unter diesen Bedingungen eine Legierung resultieren, deren Schliff beim Ätzen mit Salpetersäure vorwiegend eutektische Struktur zeigte. Nur auf den Rändern des Schliffes können die primären Ausscheidungen aller drei Karbide FeC, Fe_4C und Fe_3C auftreten. In den mittleren Teilen desselben dürfen keine Zementitnadeln vorhanden sein. Diese Vermutungen werden durch die mikroskopische Untersuchung durchaus gerechtfertigt. Zementitnadeln waren in beschränkter Menge nur an den beiden vorspringenden Teilen (*a* und *b*, Fig. 9) des oberen Randes der am schnellsten abgekühlten Legierung anzutreffen. An dem unteren Rande der Legierung war keine einzige Nadel vorhanden; dagegen trifft man hier sehr häufig kleine Dendriten des Karbids Fe_4C an. Auf dem eutektischen Vordergrunde traten selten die bereits erwähnten primären Fe_4C-Ausscheidungen auf, die bei 500facher Vergrößerung eine genaue Kopie der Ausscheidungen sind, die auf den Photogrammen 1 und 2 (Tafel VI) wiedergegeben sind. Die Struktur des Metalles an dem Vorsprung *b* und an dem unteren Rande (*c d*) des Gußstückes sieht man auf den drei Photographien 2, 3 und 4 (Tafel VII). Ein Vergleich des oberen Randes des Lichtbildes 3 (Tafel VII) mit dem unteren Rande von Fig. 4 ergibt sofort, daß die Struktur des oberen Randes des Gußstückes viel feiner als die des unteren Randes ist, mit anderen Worten: die untere Metallfläche erkaltete langsamer als die obere.[1]

Die Struktur des großen (etwa 2 g) birnenförmigen Tropfens einer Schmelze mit 5.3% Kohlenstoff (Probe 3, Tabelle 10), die in dem ersten Augenblick seiner Verflüssigung, d. h. etwas unterhalb 1680° abgeschreckt war, unterschied sich von der Struktur der vorigen Probe nur durch die größere Menge der FeC-Nadeln. Eine Stelle am Rande des Tropfens war dicht mit Nadeln bedeckt, umgeben von den primären Fe_4C-Ausscheidungen (Fig. 3, Tafel VIII); auf der gegenüberliegenden Seite, direkt am Rande, waren 16 feine Zementitnadeln zerstreut. Der mittlere Teil des Schliffes hatte eine eutektischartige Struktur, die erst nach dem Ätzen mit Salpeter-

[1] Das Metall wurde in ein Gefäß mit Wasser gegossen, dessen Boden mit Ölfarbe gestrichen war; daher erkaltete naturgemäß die untere Fläche des Gußstückes langsamer als die obere.

säure deutlich zum Vorschein kam. Die Elemente des Vordergrundes sind bei 300facher Vergrößerung gut differenziert.

Zur Illustration des Flüssigwerdens des Metalles zwischen 1680 und 1360°, sowie des Ausscheidens von primärem Zementit in diesem Temperaturintervalle, falls die flüssige Phase rasch abgekühlt wird, kann der Tropfen einer Schmelze dienen, die 5.5% Kohlenstoff enthält und bei 1400° abgeschreckt war, d. h. bei der Temperatur, bei welcher die Schmelze vollkommen flüssig wird, wobei die äußere Tropfenhülle zersprengt wird und ein Herausspritzen des flüssigen Magmas beginnt. Fig. 1 (Tafel VIII) zeigt einen Teil des herausgespritzten Metalles auf dem Rande des Kraters (dunkle Stelle) und einen Teil des Tropfens. Unter dem Mikroskop sieht man deutlich die Grenze zwischen dem Tropfen und dem aus seiner Oberfläche herausgespritzten Metalle. Auf dem Photogramm ist diese Grenze der Deutlichkeit halber mit Tusche gezeichnet. Die dunklen Polygone auf der Oberfläche des Tropfens entsprechen den Hohlräumen; am unteren Teil des Gesichtsfeldes sind die feinen Nadeln des Karbids FeC sichtbar. Die Grundmasse des Tropfens besitzt eine sehr feine eutektischartige Struktur, deren Elemente sich bei 900facher Vergrößerung deutlich unterscheiden lassen. Die Struktur des herausgespritzten Metalles ist derber als die des dichten Teiles des Tropfens; nur seine Ränder weisen dieselbe feine Struktur wie der Tropfen auf. Dieser Umstand spricht dafür, daß der Tropfen im Moment des Abschreckens fast ganz flüssig war; er behielt seine Form wahrscheinlich dank der FeC-Nadeln und der auf der Oberfläche bereits begonnenen Kristallisation. Die Strukturen der Proben 2, 3 und 6 rechtfertigen also das von uns angenommene Schmelzschema (Fig. 10), wonach sich der bedeutende Unterschied zwischen der Struktur dieser Schmelzen und der von 4, 5 und 7 ziemlich befriedigend erklären läßt.

Es wurde bereits erwähnt, daß das Bild der primären Kristallisation des Karbids Fe_4C in erheblicher Weise durch sein Zerfallen beeinträchtigt wird. Das Studium dieser Zerfallprozesse ist zwar noch lange nicht vollendet, indessen geben die unten zu beschreibenden Versuche eine Vorstellung von dem allmählichen Zerfall des Fe_4C in Abhängigkeit von der Abschreckungstemperatur. Es sei daran erinnert, daß bei allen Schmelzen, die nicht unterhalb 1160° abgeschreckt waren, die primären Ausscheidungen des Karbids Fe_4C weder von Schwefelsäure noch von 4%iger alkoholischer Pikrinsäure angegriffen werden. So waren beispielsweise die großen Bildungen

dieses Karbids (siehe Tabelle 10, Nr. 7) mit den schlangenartigen Einschlüssen nach der Behandlung mit Schwefelsäure während 12 Minuten unverändert geblieben; sie ließen sich aber von Salz- und Salpetersäure leicht ätzen.

Dieselben Ausscheidungen im Inneren einer Schmelze mit 4.81 % Kohlenstoff (Probe 5, Tabelle 10), die bei 1120° abgeschreckt war, ließen sich schon stellenweise sowohl von Schwefel- wie auch von Pikrinsäure ätzen. Die Wirkung dieser Reagenzien erstreckte sich nicht auf die ganze Ausscheidungsfläche, sondern nur auf einzelne Teile, deren Umrisse häufig an die Konturen der Blume „Stiefmütterchen" lebhaft erinnerten. Diese Ähnlichkeit tritt besonders deutlich hervor nach dem Ätzen des Schliffes mit Pikrinsäure, wodurch die geätzten Stellen sich hellblau, grün, goldgelb, dunkelbraun und graublau färbten. Die Mitte der geätzten Stelle war stets heller, und der Saum rings um die Mitte bestand aus einigen abgerundeten, mannigfaltig gefärbten Stufen. Photogramm 2 (Tafel VIII) gibt nur ein schwaches Bild von der Schönheit dieses Schliffes. Der Raum zwischen den primären Ausscheidungen, deren Umrisse stellenweise ein dendritenartiges Aussehen haben, ist mit feinen Geweben des Eutektikums gefüllt. Die Ätzfigur verschwindet nicht beim Reiben des Schliffes auf alkoholfeuchtem Gemsleder.

Die Abschreckungstemperatur der Probe 5 (Tabelle 10) war offenbar etwas höher als die Temperatur des beginnenden Zerfalls, weil die Kristalle des Karbids Fe_4C, welche die äußeren Schichten des Gußstückes erfüllten, sich weder von Pikrinsäure noch von Schwefelsäure ätzen ließen. Es sei noch erinnert, daß ein Schliff von derselben Probe 5 nach dem Atzen mit Salpetersäure ein Bild zeigte, wie wir es auf dem uns schon bekannten Photogramm 2 (Tafel V) sehen.

Das Lichtbild des mit Pikrinsäure geätzten Schliffes von der Probe 1 (Tabelle 10) zeigt, daß in dieser Schmelze der Zerfallprozeß des Karbids Fe_4C bedeutend weiter als in der vorigen Schmelze fortgeschritten ist. Dies folgt noch daraus, daß die oben erwähnte an Stiefmütterchen erinnernde Struktur jetzt nur in der Nähe der Oberfläche der erkalteten Schmelze sichtbar ist (Fig. 4, Tafel VIII); den mittleren Teil bilden einzelne mitunter große Polygone, umgeben von den Resten der langen massiven FeC-Pfeile. Die Farbe dieser Stufe ändert sich von blaugrau in goldbraun, mitunter auch in grün- und goldgelb.

Der helle Vordergrund dieses Photogrammes ist von ziemlich

vielen feinen, geraden Nadeln durchsetzt; dieselben waren auf dem ungeätzten Schliffe noch nicht zu sehen (Fig. 4, Tafel III); sie fehlten auch auf dem vorigen Schliffe.

Auf dem linken Rande des Lichtbildes 4 (Tafel VIII) finden sich die Durchschnittspunkte dreier Nadeln des Karbids FeC. Von der rechten Seite der Nadel, die sich aufwärts in das Innere des Gesichtsfeldes erstreckt, ist ein grauer Saum sichtbar, der ebenso gefärbt ist wie die Äuglein. Der Saum besteht also aus dem Metall, in welchem sich eine Umwandlung schon vollzogen hat. Etwas oberhalb des erwähnten Durchschnittspunktes erstrecken sich von dem Saume aus drei parallele Nadeln, deren obere Enden mit den Stufen des geätzten Metalls zusammenfallen. Diese Beziehungen zwischen den feinen, fadenartigen Zementitbildungen und den Äuglein lassen sich auch an den anderen Teilen des Schliffes verfolgen. Hieraus darf wohl gefolgert werden, daß die Substanz des gefärbten Teiles der Äuglein und die der fadenartigen Bildungen eine und dieselbe ist, die Bedingungen aber, unter denen das Anwachsen ihrer gemeinsamen Phase vor sich ging, verschieden waren, und zwar kristallisierten die Äuglein vor dem Abschrecken, während die Fäden sich im ersten Moment der Abschreckung gebildet haben, wo die Kristallisationsgeschwindigkeit infolge der raschen Abkühlung stark gestiegen war und ebenso schnell auf Null gesunken.

Die mikroskopische Untersuchung des Schliffes zeigte, daß die fadenartigen Ausscheidungen ungefärbt waren und heller als die Äuglein glänzten, so daß sie auf den ersten Blick leicht für Zementitnadeln gehalten werden konnten. Eine nähere Betrachtung dieses Schliffes ergab jedoch, daß die Zementitnadeln stets von den fadenartigen Bildungen oder von den gefärbten Äuglein umgeben sind. Eine solche Zementitnadel findet sich links von der Doppelmasche nahe dem oben erwähnten Durchschnittspunkte der drei FeC-Pfeile. Auch auf den anderen Stellen des Bildes lassen sich Zementitnadeln beobachten. Daß die fadenartigen Ausscheidungen ungefärbt erscheinen, kommt wohl daher, daß sie sehr klein sind.

Um sicher zu sein, daß die feinen grauen Streifen nicht aus Zementit bestehen und daß ferner die weißen von den grauen Streifen umsäumten Nadeln aus Zementit gebildet sind, wurde der untersuchte Schliff mit Salpetersäure geätzt. Schon beim Eintauchen in die Säure konnte man sehen, daß der Schliff nicht gleichmäßig angegriffen wird; daher wurde diese Behandlung nach $1^1/_2$ Minuten unterbrochen. Ein Vergleich des Photogramms 4 (Tafel VIII) mit

dem Bilde des mit Salpetersäure geätzten Schliffes läßt erkennen, daß die Äuglein weniger angegriffen waren als das Karbid Fe_4C (der helle Vordergrund der Fig. 4, Tafel VIII), ferner daß die grauen Streifen schwarz geworden sind — folglich bestehen sie nicht aus Zementit —, und endlich, daß die weißen Pfeile zwischen den grauen Streifen ihren Glanz nicht eingebüßt haben. Dem Aussehen nach sind sie mit den aus Austenit abgeschiedenen Zementitnadeln vollkommen identisch.

In der Mitte der dunkel gewordenen Maschen finden sich ebenfalls Nadeln und kleine Zementitanhäufungen. Bei längerer Behandlung des Schliffes mit Salpetersäure verschwinden die Maschenumrisse gänzlich und auf dem glatten dunklen Vordergrunde sind große braune Pfeile und hellglänzende Zementitnadeln und Inseln kaum zu sehen.

Für das Entstehen dieser Zementitbildungen sind zwei Deutungen möglich. Man kann nämlich diesen Zementit entweder als primäres Zerfallprodukt:

$$Fe_4C \longrightarrow Fe_3C + \text{Austenit}; \qquad (4)$$

oder als eine Phase ansehen, die beim Abkühlen aus Austenit kristallisiert, welcher sich beim Zerfallen von Fe_4C bildet:

$$Fe_4C \longrightarrow \text{Austenit} + \text{Phase mit über } 6.5\,\%\text{ C (Graphit?)} \qquad (5)$$

Die Farbe und die Ätzfigur des eben erwähnten Schliffes sind der Farbe und den Ätzfiguren der Kristalle, die sich aus den Schmelzen mit 3.47 % C ausscheiden, sehr ähnlich. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß das kohlenstoffarme Zerfallsprodukt des Karbids Fe_4C die γ-Phase (Austenit) ist. Über die Natur des zweiten Zerfallsproduktes läßt sich aus meinen Versuchen noch nichts mit Bestimmtheit sagen. Sicher ist es nur, daß sich beim Ätzen eine dunkle Substanz bildet, welche die Helligkeit der Farbe des Vordergrundes abschwächt. Bisweilen treten je nach den angewandten Ätzmitteln braune oder graue Pfeile auf, die von Salpetersäure leicht angegriffen werden. Ferner waren in sämtlichen Äuglein schwarze Einschlüsse anzutreffen, die sehr an Graphithäufungen erinnerten.

Es ist daher möglich, daß die Gleichung (5) durch die folgende ersetzt werden muß:

$$Fe_4C \longrightarrow \text{Austenit} + \text{Graphit}. \qquad (6)$$

Wir wollen zu dem bereits betrachteten Schliffe (Fig. 1, Tafel V) zurückkehren. Dieser wurde photographiert nachdem er mit Pikrinsäure geätzt war. Die Farbe des äußeren Saumes und der großen Ausscheidungen ist genau die gleiche, wie auf den vorigen Schliffen, nur ist sie nicht so intensiv und so rein; ferner sind die bei der Beschreibung des Schliffes von Probe 1 erwähnten schwarze Einschlüsse bedeutend größer: sie lassen sich auf dem grauen Vordergrunde der primären Ausscheidungen leicht erkennen.

Die Legierung, aus welcher der betreffende Schliff hergestellt war, war bei etwa 1000° abgeschreckt. Aus den Ätzergebnissen (Ätzmittel Pikrin- oder auch Schwefelsäure) geht hervor, daß der Zerfallprozeß der primären Ausscheidungen Fe_4C bereits ein Ende erreicht hat. Auf dem vorigen Schliffe haben wir unter den Zerfallprodukten Zementit gesehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich der Zementit infolge der langsamen Abkühlung der Legierung 4 vorwiegend an den Enden des eutektischen Zementit abgeschieden hat, wodurch die Konturen der primären Ausscheidungen des Fe_4C ihre Deutlichkeit eingebüßt haben.

Beim Polieren der Eisenproben, die primäre unzersetzte Fe_4C-Ausscheidungen enthalten, werden letztere geritzt, während Zementit hierbei keine Ritzungen aufweist; daraus ergibt sich, daß die Härte des Zementits bedeutend größer als die der Kristallite des Karbids Fe_4C ist.

Kapitel VI.

Schluß.

Die Resultate der Untersuchung der Kristallisationserscheinungen bei den Eisen-Kohlenstofflegierungen, die bis zu 10 % Kohlenstoff enthielten, und das Studium der Mikrostruktur der Reguli, deren Gehalt an Kohlenstoff mehr als 20 % betrug, ergaben ein Schmelzdiagramm, wie es in Fig. 10 dargestellt ist.

Entsprechend diesem Diagramm steigt die Kurve der primären Kristallisation der Schmelzen, die 4—10.2 % Kohlenstoff enthalten, kontinuierlich vom eutektischen Punkte *B* (1180°) bis zu 2380° und höher.

Diese Kurve besteht aus vier Zweigen, die sich bei 1360, 1680 und 1960° schneiden.

Der Zweig *RT* entspricht den mehr als 6 % Kohlenstoff enthaltenden Schmelzen, die bis zu der Temperatur der Geraden *RS'* ein kohlenstoffreiches Karbid (FeC_2) ausscheiden.

Der linke Teil der Kurve RT bedeckt den oberen metastabilen Abschnitt der Kurve $BDMR$. Längs dieser Kurve, vom Punkte B bis zum Punkte M, erfolgt die stabile Kristallisation des Zementits.

Auf dem Niveau der Geraden RS' vollzieht sich, falls die Abkühlung stabil erfolgt, die nonvariante (p = konst.) Umwandlung:

$$L_R + FeC_2 \longrightarrow Fe_3C,$$

der zufolge geht das flüssig-feste System $L_R + FeC_2$ in das Konglomerat $Fe_3C + FeC_2$ oder in den Komplex $L_R + Fe_3C$ über, je nachdem die mittlere Konzentration des Kohlenstoffs mehr oder weniger als 6.6 % ist.

Bei weiterer Abkühlung wird die Phase L_R, indem sie ihre Zusammensetzung nach der Kurve RM ändert, Zementitkristalle ausscheiden. Die fast vertikale Richtung des unteren Teiles der Linie RM deutet darauf hin, daß in diesem Temperaturgebiete die molekulare Zusammensetzung der flüssigen Phase sich rasch ändert. Diese Änderung ist unbedingt von einer Konzentrationserniedrigung des Zementits in der flüssigen Phase der Schmelze begleitet.

Bis zu der Temperatur, die der vertikalen Lage der Tangente der Kurve RM entspricht, ist die Löslichkeitsabnahme des Zementits infolge der Abkühlung größer als die Konzentrationserniedrigung desselben infolge der chemischen Reaktion, die in der flüssigen Phase vor sich geht und die mit einer Verminderung der Moleküle Fe_3C verbunden ist. In dem Berührungspunkte gleichen sich die beiden Faktoren aus. Unterhalb dieses Punktes wird die beim Abkühlen eintretende Löslichkeitsabnahme des Zementits nicht mehr von der Konzentrationserniedrigung kompensiert, welche durch die in der flüssigen Phase stattfindende Reaktion verursacht wird. Daher findet längs des Kurventeiles RM, der sich nach der Seite der Kohlenstoffordinate wendet, keine Ausscheidung, sondern eine Auflösung der früher gebildeten Zementitkristallite statt.

Dieser Prozeß bleibt bei konstantem Druck monovariant bis zu der Temperatur, bei welcher die flüssige Phase noch nicht gesättigt ist mit den Molekülen, die sich auf Kosten des Zementits bilden. Von diesem Momente ab geht das Zweiphasensystem $L_{RM} + Fe_3C$ wegen des Auftretens einer neuen Kristallphase in das Dreiphasensystem über, und somit wird das Verschwinden des primären Zementits abgeschlossen durch den nonvarianten Prozeß

$$Fe_3C \longrightarrow L_M + FeC$$

bei der Geraden MN unserer Diagramm.

Dieser Prozeß wird von einer Verflüssigung der Legierung begleitet.

Aus dem Diagramm ist leicht zu ersehen, daß die mehr als 6.6 % Kohlenstoff enthaltenden Schmelzen bei ihrer Abkühlung in dem von den Geraden RS' und MN begrenzten Temperaturgebiete, keine flüssige Phase aufweisen werden. Nach dem Zerfall des $Fe_3C \longrightarrow L_M +$ FeC beträgt die Menge der flüssigen Phase L_M etwa 86 % des ganzen Komplexes $L_M +$ FeC. Daher ist das Flüssigwerden besonders merklich bei denjenigen Schmelzen, die etwas mehr als 6.6 % Kohlenstoff enthalten; denn derartige Legierungen sind bis zu der Temperatur der Geraden MN vollkommen fest und unterhalb derselben übersteigt die Menge der flüssigen Phase die der FeC-Kristalle um das Fünf- oder Sechsfache. In der Tat scheint die Verflüssigung vollständig zu sein, wenn der Kohlenstoffgehalt 8 % nicht übersteigt.

Die Kristallisation des Karbids FeC setzt sich nach dem Verschwinden des primären Zementits, falls die Erstarrung stabil verläuft, weiter längs der Kurve MD fort bis zu der Temperatur, die dem äußersten linken Punkt dieser Kurve entspricht. Unterhalb dieses Punktes beginnen sich die Kristalle FeC aufzulösen; auf der Geraden DL bei konstanter Temperatur kristallisiert das Karbid Fe_4C auf Kosten der flüssigen Phase L_D und des FeC gemäß der Formel:

$$L_D + \text{FeC} \longrightarrow Fe_4C.$$

Mit diesem Prozesse ist die Kristallisation der Schmelzen, die mehr als 5 % Kohlenstoff enthalten, beendet; dieselben gehen in das Zweiphasenkonglomerat über, dessen Grundmasse aus Fe_4C besteht und von FeC-Pfeilen durchsetzt ist, deren Menge mit zunehmender mittlerer Konzentration des Kohlenstoffs wächst.

Wenn der Gesamtgehalt des Kohlenstoffs 5 % nicht übersteigt, so geht der Komplex $L_D +$ FeC bei der Geraden DL in das flüssig-feste System $L_D + Fe_4C$ über, dessen Kristallite bei weiterer Abkühlung anwachsen und dessen flüssige Phase ihre Zusammensetzung längs der Kurve DB ändert. Die Erstarrung wird auf der Höhe der Geraden EBC (1180°) von der eutektischen Kristallisation der festen Lösung γ_E und des Karbids Fe_4C beendet.

Letzteres Karbid zerfällt bei einer 1100° nahe liegenden Temperatur in Austenit und Graphit. Diesem Zerfall entspricht auf dem Diagramm die Gerade ab, die nach den Angaben von Goerens und Gutkowski über die Graphitausscheidung in Gußeisen und nach meinen obigen Untersuchungen gezogen ist.

Die Zerfallsbedingungen der Karbide FeC_2 und FeC sind noch nicht aufgeklärt, und daher fehlen auf dem Diagramme die Linien, die diesem Vorgange entsprechen. Bezüglich der Temperatur, bei welcher diese Zersetzungen stattfinden, läßt sich nur sagen, daß sie beim Karbid FeC_2 nicht oberhalb der Geraden RS und nicht unterhalb der Geraden MN, beim Karbid FeC nicht oberhalb der Geraden DL liegen kann, denn sonst müßte sich Graphit aus der Schmelze ausscheiden, was noch niemals beobachtet worden ist.

Eine Abweichung von der beschriebenen stabilen Kristallisation tritt besonders scharf in dem unterhalb der Geraden MN gelegenen Temperaturgebiete auf. In diesem Gebiete, sehr nahe der stabilen Schmelzkurve MD, verlaufen die metastabilen Teile der Löslichkeitskurven der Karbide Fe_4C und Fe_3C. Unterhalb der Geraden DL verläuft die metastabile Zementitkurve fast unmittelbar hinter der Kurve DB.

Die angeführte relative Lage der metastabilen Teile der Schmelzkurven des Zementits, der Karbide FeC und Fe_4C ergab sich deutlich aus dem Studium der Mikrostruktur der Legierungen. Aus dem Schema ist ersichtlich, daß die Form der Schmelzkurve des Zementits dem Verlauf der Schmelzkurve einer Endoverbindung[1] vollkommen entspricht. Es ist noch zu beachten, daß die von Hanemann erhaltenen und auf dem Diagramm mit Sternchen (*) bezeichneten Punkte eine Kurve ergeben, welche ihrer Form nach der unserigen Zementitkurve ganz analog ist. Hanemann selbst legt kein Gewicht auf den Gang der Konzentrationsänderung der von ihm erhaltenen Legierungen. Von unserem Standpunkte aus sind die von dem genannten Forscher gewonnenen Resultate vollkommen verständlich. Hanemann sättigte Eisen mit Kohle bei konstanter Temperatur. Die Löslichkeitskurve des letzteren muß rechts von der Zementitkurve $BDMR$ (Fig. 10) verlaufen. Beim Versuch resultierten Lösungen, die nach ihrem Kohlenstoffgehalte eine Mittelstellung zwischen den mit Zementit und Kohle gesättigten Schmelzen einnehmen. Daher erwies sich die erhaltene Kurve als vollkommen analog der Schmelzkurve des Zementits.

Die Änderung der Struktur der mehr als 4 % Kohlenstoff enthaltenden Legierungen in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit läßt sich aus unserem Schema sehr gut erklären, wenn man bedenkt, daß die Unterkühlung einer flüssigen Phase, die nicht mehr als

[1] Siehe S. 1 unten.

6 % Kohlenstoff enthält und bereits eine Kristallphase ausgeschieden hat, sehr beträchtlich werden kann, falls die Abkühlungsgeschwindigkeit eine gewisse Grenze überschreitet. So ist beispielsweise der Mittelgehalt an Kohlenstoff in dem Metalle, das wir auf Photogramm 4 (Tafel I) sehen, nicht kleiner als 6 %. Die Menge des primären Zementits mußte bei der Temperatur *MN* mehr als die Hälfte der ganzen Masse ausmachen. In Wirklichkeit aber nehmen die Zementitpfeile an dem betreffenden Schliffe nicht mehr als $^1/_4$ seiner Fläche ein.

Daraus folgt, daß das Intervall von 1960°—1680° so rasch durchlaufen wird, daß ein erheblicher Teil der Schmelze bis zu 1680° nicht zur Kristallisation gelangt. Unterhalb dieser Temperatur kristallisiert zugleich mit dem Zementit auch das Karbid Fe_4C aus. Diese gleichzeitige Kristallisation beider Karbide verleiht dem Metall, das den Raum zwischen den Zementitpfeilen ausfüllt, den Charakter eines Eutektikums, das dem Ledeburit ziemlich ähnlich ist.

Beim energischen Abschrecken, z. B. durch Gießen der geschmolzenen Masse in Metallformen (Goerens und Hanemann) oder durch Eintragen hochgekohlter Schmelzen in ein Gemisch von Schnee und Wasser (mein Versuch), bleibt die Ausscheidung des Karbids FeC vollständig aus.

In diesen Fällen beginnt die primäre Kristallisation mit der Ausscheidung des Zementits, welche, falls die Schmelze nicht weniger als 5 % Kohlenstoff enthält, von einem eutektischartigen Konglomerat $Fe_3C + Fe_4C$ umgeben wird. Ist dagegen die Konzentration des Kohlenstoffs niedriger als 5 % Kohlenstoff, so besteht der Vordergrund der Legierung aus einem eutektischartigen Bestandteile, welcher mehr oder weniger in Ledeburit übergeht.

Schreckt man eine Schmelze in Eiswasser ab, die nicht weniger als 4.3 % Kohlenstoff enthält und deren Temperatur 1700° nicht überschreitet, so treten schon kleine Mengen FeC-Pfeilchen auf; dieselben sind stets vom Karbid Fe_4C umgeben; ein Teil der primären Ausscheidungen des letzteren bildet Dendriten und Globuliten (siehe Tafel II, Fig. 2 und 3; Tafel III, Fig. 2, 3; Tafel IV, Fig. 1, 2, 4; Tafel V, Fig. 1, 2, 4; Tafel VI, Fig. 1, 2; Tafel VII, Fig. 1, 4; Tafel VIII, Fig. 2, 3).

Sind die Pfeile des Karbids FeC dünn, so werden sie während des Anwachsens des Karbids Fe_4C mitunter gebogen und das ganze Gebilde erinnert an ein Bündel länglicher Blättchen (siehe Tafel VII, Fig. 1 und Tafel VI, Fig. 1, 2). Goerens führt ein Photogramm

eines Schliffes aus Eisen mit 4.7 % Kohlenstoffgehalt an, das nicht sehr hoch abgeschreckt war. Auf dem eutektischen Vordergrunde desselben ist die charakteristische blätterige Anhäufung des Fe_4C zugleich mit einem kreuzähnlichen Dendriten und mit drei Globuliten sichtbar. GOERENS ist der Ansicht, daß diese Bildungen nicht als primäre γ-Kristalle anzusehen sind, da in dem flüssigen Metall 4.7 % Kohlenstoff vorhanden war. Ferner ergab die Untersuchung der Blätter und der Dendriten, daß sie aus Martensit bestehen. Hieraus zieht der Autor den Schluß, daß die Dendrite und die blätterigen Anhäufungen ursprünglich aus Zementit bestanden, welcher sich in Martensit und Graphit zerlegt; letzterer bildet nun die dunklen Stiele der Blätter. Vergleicht man die großen, gut ausgebildeten primären Zementitausscheidungen eines durch Eingießen in Metallformen abgeschreckten Eisenstückes (4.7 % C) mit denen eines weniger stark abgeschreckten, so würde man diese kaum als identisch ansehen.

Bekanntlich scheidet sich Zementit stets nadelförmig aus. Aus welchem Grunde nun soll er in einem schwächer abgeschreckten Eisen in zwei verschiedenen Formen (Blätter und Dendriten) auftreten, die ihm gar nicht eigen sind? Diese Erscheinung läßt sich keinesfalls auf die Verschiedenheit der Abkühlungserscheinungen zurückführen, denn in Roheisen, welche etwas mehr als 4.2 % Kohlenstoff enthält und nicht unterhalb 1160° abgeschreckt ist, findet sich stets primärer Zementit (die Kurven BD und $B'M$ verlaufen sehr nahe zueinander), und dieser tritt nie in Dendriten auf. Die Abschreckungstemperatur des von GOERENS angeführten Eisens mit den Dendriten lag wahrscheinlich nicht unterhalb 1200°.

Ganz unverständlich ist es, wie ein und dasselbe Material unter denselben Kristallisationsbedingungen zugleich spitze Blätter und regelmäßige Dendrite bilden kann. Nach GOERENS bestanden diese beiden Bildungen vor dem Zerfall aus Zementit. Nun entsteht die Frage, warum der Graphit in den blätterigen Bildungen sich längs der Achse der Blätter angehäuft hat, während er in den Dendriten auf der ganzen Fläche zerstreut war, oder vielleicht gar nicht da war (falls das Abschrecken höher als 1135° war)?

Auf Grund unseres Schemas und der Angaben von GOERENS über die Martensitnatur der blätterigen und der dendritartigen Ausscheidungen können wir behaupten, daß sein Material oberhalb 1160° ziemlich rasch abgekühlt und sodann energisch abgeschreckt wurde.

Daher konnten in diesem Materiale die feinen Pfeile des Kar-

bids FeC schon auftreten, und ringsherum hat infolge der Unterkühlung das Anwachsen des Karbids Fe_4C begonnen; daher entstanden die blätterigen Anhäufungen der primären Ausscheidungen. Die Fe_4C-Ausscheidungen, die freiwillig kristallisierten, müssen naturgemäß ein solches Aussehen haben, wie es der kristallographischen Natur dieser Verbindung entspricht.

Die metastabile Kristallisation der Eisensorten, die nicht mehr als 4.5 % Kohlenstoff enthalten und nicht über 1360° erhitzt sind, ist etwas einfacher als die Kristallisation der kohlenstoffreicheren, weil unterhalb der Geraden DL nur die metastabile Schmelzkurve des Zementits nahe der stabilen Kurve DB verläuft. Eine Unterkühlung der Schmelze bezüglich des Karbids Fe_4C tritt leicht ein. Wenn man daher beachtet, daß die Schmelzkurve des Zementits und die des Karbids Fe_4C unterhalb des Punktes D fast zusammenfallen, so wird es nicht wundernehmen, daß die Hauptmasse einer Schmelze, die nicht über 4.5 % C enthält und ziemlich langsam bis auf 1130° abgekühlt ist, aus einem eutektischartigen Metalle besteht, dessen eines Strukturelement Zementit sein wird.

Bei energischer Abschreckung werden auf dem eutektischen Vordergrunde Zementitpfeile vorwiegend hervortreten; im Falle langsamerer Abkühlung aber wird wenig primären Zementits vorhanden sein und es erscheinen dann Fe_4C-Dendrite und Anhäufungen dieses Karbids rings um die feinen Pfeile.

Diese Erklärung für die Änderung der Struktur der kohlenstoffarmen übereutektischen Legierungen in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit, hat sich zwar an einigen Eisensorten bestätigt; leider habe ich die Bildungsbedingungen nicht genügend verfolgt. Ich habe daher neue Versuche in dieser Richtung angestellt, und sobald sie abgeschlossen sind, werde ich die Ergebnisse veröffentlichen.

Erfolgt der oben geschilderte Zerfall des Karbids Fe_4C:

$$Fe_4C \longrightarrow \gamma_a + \text{Graphit}$$

bei einer nahe 1130° gelegenen Temperatur, so entspricht diesem nonvarianten (p = Atmosph.) Prozesse eine horizontale Gerade ab, die rechts von der Kohlenstoffordinate und links von der Löslichkeitskurve Ea des Karbids Fe_4C in der γ-Phase begrenzt ist. Von dem Punkte a aus, links von Ea, muß die Löslichkeitskurve des Graphits in der γ-Phase verlaufen, folglich ist die Löslichkeitskurve des Karbids Fe_4C unterhalb der Geraden ab metastabil und oberhalb derselben stabil. Die Kurven Ea und aS ersetzen die Kurve aE des Diagramms von Benedicks.

Die Löslichkeitskurve des Zementits in den γ-Kristallen ist in ihrer ganzen Ausdehnung metastabil; die Koordinaten ihres Anfangspunktes E' sind nach den neuesten Diagrammen: 2 % Kohlenstoff[1] und 1135°.

Es ergibt sich also aus dem von mir vorgeschlagenen Diagramme der Kristallisation der übereutektischen Schmelzen, die bis zu 10 % Kohlenstoff enthalten, daß der Graphit niemals primär auftritt. Er ist stets sekundären Ursprungs. Diese Schlußfolge stimmt mit den Resultaten der Arbeiten von Goerens und Gutkowski vollkommen überein.

Was den Mechanismus der Graphitausscheidung betrifft, so führen meine Versuche zu dem Schlusse, daß das Auftreten dieses Strukturelementes durch den Zerfall der Karbide FeC_2, FeC und Fe_4C bedingt ist.

Der Zerfall der ersten zwei Karbide vollzieht sich oberhalb 1200°; der Zerfall von Fe_4C erfolgt, nach den Angaben der genannten Forscher, bei etwa 1130°.

Die breiten Graphitstreifen auf den Schliffen von Benedicks[2] und die langen gleichmäßig verteilten Graphitanhäufungen auf dem Schliffe von Goerens (7.5 % C) —, kurz derjenige Graphit, der gewöhnlich als primär angesehen wird, ist nach meiner Auffassung ein Zerfallsprodukt der großen Pfeile des Karbids FeC (vorausgesetzt, daß der Gesamtgehalt des Kohlenstoffs in dem flüssigen, langsam erkalteten Metalle weniger als 8 % beträgt).

Infolge des längs der Geraden DL verlaufenden Prozesses werden die Karbidpfeile von einer Zone des dichten Karbids Fe_4C umgeben. Diese Zone enthält, falls die Schmelze bei etwa 1160° abgeschreckt war, gar keinen Graphit (siehe Fig. 2, Tafel VIII); sonst aber sieht man bei genügender Vergrößerung, daß die ganze Oberfläche mit außerordentlich feinen, dunklen Würmchen oder Punkten bedeckt ist.

Die Reste der feinen FeC-Pfeile, die sich bei der Geraden DL noch nicht gelöst hatten, bedecken sich bei weiterer Abkühlung ebenfalls mit den Kristalliten Fe_4C und bilden dasjenige Metall, welches den Raum zwischen den Ausscheidungen rings um die großen Pfeile ausfüllt, und welches gewöhnlich als Austenit-Graphiteutektikum angesehen wird.

---

[1] Nach Wüst 1.8 % C.

[2] Benedicks, l. c. Lichtbild 22.

Der bei 1130° infolge des Zerfalls:

$$Fe_4C \longrightarrow \gamma_a + \text{Graphit}$$

auftretende Graphit bildet im Anfangsstadium des Zerfallens würmer- oder punktartige Anhäufungen; bei weiterem Fortschreiten dieses Prozesses gehen diese Anhäufungen in lange Schlangen und große Ausscheidungen von regelloser Form über. Alle diese Verwandlungen der sich bei 1130° bildenden Graphitausscheidungen sind auf den Photogrammen von GOERENS und GUTKOWSKI veranschaulicht. Diese Photogramme entsprechen Schmelzen mit 3.91 % Kohlenstoff, welche beim Abschrecken oberhalb 1140° keinen Graphit aufwiesen; sie bestanden vielmehr aus den Dendriten der γ-Phase und aus Austenit-Zementiteutektikum, d. h. aus dem Komplexe: $\gamma_E + Fe_3C$.

GOERENS erklärt das Auftreten des Graphits in diesen Schmelzen, falls sie unterhalb 1135° abgeschreckt sind, durch den Zerfall des Zementits des Eutektikums. In der Tat verschwindet dieses Strukturelement gleichzeitig mit dem Auftreten des Graphits und mithin scheint die Erklärung von GOERENS vollkommen naturgemäß zu sein.

Die Frage wird aber komplizierter, wenn man die Zerfallsbedingungen des primären Zementits längs der Geraden MN in Betracht zieht. Bei der Temperatur dieser Geraden zerfällt nämlich der Zementit unter Ausscheidung des Karbids FeC, welches seinerseits bei 1200° unter Bildung von Graphit zerfällt. Ferner enthalten, wie wir auf unseren Schliffen gesehen haben, sämtliche übereutektische Schmelzen, die sogar unterhalb der Temperatur der Geraden MN abgeschreckt waren, in dem eutektischartigen Bestandteile metastabilen Zementit, der keine Spur des Zerfallens aufweist. Bedenkt man nun, daß in den Schmelzen, die ziemlich langsam auf etwa 1160° abgekühlt waren, der Zementit des eutektischähnlichen Bestandteiles vollkommen unverändert erhalten ist, so leuchtet ein, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Zementits unterhalb der Geraden MN mit sinkender Temperatur rasch abnimmt, und daher ist der energische Zerfall desselben bei 1130° ganz unverständlich.

Vom Standpunkte unseres Schemas aus läßt sich das Verschwinden des Austenit-Zementiteutektikums, welches von GOERENS und GUTOWSKI beobachtet wurde, bei den Eisensorten mit 3.91 % Kohlenstoff sehr leicht folgendermaßen erklären:

Beim Abschrecken einer Schmelze bei 1140° oder höherer Temperatur resultiert ein Material, dessen Grundmasse aus der festen Lösung γ_E (nach GOERENS Martensit) und aus Zementit besteht. Die

Phase $\gamma_{E'}$ ist mit Zementit gesättigt und, wie aus dem Diagramme zu ersehen ist, übersättigt bezüglich des Karbids Fe_4C. Diese Übersättigung ist durch das Abschrecken im Moment der beendigten Kristallisation fixiert. Ist die Schmelze längs der Geraden $a\,b$ abgeschreckt, so scheidet die beim Erstarren entstandene $\gamma_{E'}$-Lösung während ihrer Abkühlung bis auf die Temperatur dieser Geraden Fe_4C-Kristalle aus und löst zu gleicher Zeit Zementit Kristalle auf, mit anderen Worten: der ursprüngliche Komplex $\gamma_{E'} + Fe_3C$ wandelt sich in den stabileren Komplex: $\gamma_a + Fe_4C$ um. Bei der Temperatur der Geraden $a\,b$ beginnt der Zerfall:

$$Fe_4C \longrightarrow \gamma_a + \text{Graphit.}$$

Das verschiedene Verhalten der einzelnen Teile der γ-Phase (Austenit, Martensit) Ätzmitteln gegenüber ist gut bekannt (siehe GOERENS Abhandlung II). Nach den bis jetzt veröffentlichten Eisen-Kohlenstoffdiagrammen darf die γ-Phase nur Zementit ausscheiden, bei dessen Zerfall sich freier Kohlenstoff bilden kann. Nach unserem Diagramme aber ist die γ-Lösung, nachdem sie die ganze der Kurve $E'\,S'$ entsprechende Menge des Zementits abgeschieden hat, noch mit den Molekülen Fe_4C übersättigt; letztere kristallisieren aus und bilden eine Phase, die sich Reagenzien gegenüber anders als Zementit und die γ-Lösung verhalten muß.

Daß die γ-Phase nicht nur Zementit allein ausscheidet, ist an drei Schliffen zu erkennen, die aus einer bei 1150° abgeschreckten untereutektischen Schmelze mit 3.47 % C hergestellt waren. Auf dem ersten mit Pikrinsäure geätzten Schliffe sieht man deutlich ein dichtes Netz von grauen Pfeilen, deren hellgrauer Vordergrund stellenweise in dunklere Partien übergeht. Diese sind um so größer, je weiter sie sich von der Abkühlungsfläche befinden; in der Mitte des Schliffes sind sie mit dunklen Nestern bedeckt. Der zweite Schliff zeigte nach dem Ätzen mit Schwefelsäure folgende Elemente (Fig. 4, Tafel VI): weiße und braune Pfeile, und einen grauen Vordergrund mit dunklen abgerundeten Flecken. An dem dritten, mit verdünnter Salpetersäure geätzten Schliffe sind nur weiße Zementitpfeile auf dem ganzen dunklen Vordergrunde sichtbar. Ferner ist die Menge der Pfeile auf dem ersten Schliffe bedeutend größer als auf dem zweiten. Mithin sind die Pfeile des von Pikrinsäure geätzten Schliffes nicht identisch mit denen des von Schwefelsäure geätzten. Diejenigen Pfeile, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden, bestehen zweifellos aus Zementit;

diejenigen aber, die von Pikrin- und Schwefelsäure schwach angegriffen werden, stellen möglicherweise eine Phase dar, die längs der Kurve *Ea* kristallisiert.

Das von mir vorgeschlagene Schmelzschema des Systems: Eisen-Kohlenstoff darf freilich nur als erster Lösungsversuch der sehr komplizierten Frage nach der primären Kristallisation und den nachfolgenden Umwandlungen in den übereutektischen Eisen-Kohlenstofflegierungen angesehen werden.

Weitere Untersuchungen werden wohl das von mir gewonnene Beobachtungsmaterial ergänzen und eventuell die theoretische Behandlung desselben etwas modifizieren, keinesfalls aber die Bedeutung der Tatsachen herabsetzen, die meinem Schema zugrunde liegen.

Ich erlaube mir nun am Schlusse meiner Arbeit, die Hauptergebnisse meiner Untersuchung kurz zusammenzufassen.

1. Flüssige Schmelzen mit 6.2—10% Kohlenstoff beginnen zwischen 2000° und 2380° auszukristallisieren, wobei sie eine hochgekohlte Phase (FeC_2?) ausscheiden, welche auf dem ungeätzten Schliffe (Vergr. 100) hellgrau gefärbt ist. Diese Phase wird von verdünnter Salpetersäure (1 : 3) ziemlich langsam angegriffen und schlägt aus sehr verdünnter Kupfersulfatlösung Kupfer nieder. Bei der Behandlung mit Salpetersäure bleibt ein dunkler Rückstand.

2. Dasselbe Karbid kristallisiert beim Erhitzen einer Schmelze auf 2600° während der Lösung von Graphit.

3. Etwas unterhalb 2000° und bis 1700° bestehen die primären Ausscheidungen aus reinem Zementit (Hanemann und meine Untersuchungen).

4. In dem Temperaturintervalle von 1650—1330° tritt eine Verflüssigung der Schmelzen ein, die besonders merklich ist bei einem Gehalte von 7% Kohlenstoff. (Beobachtet von Moissan und von mir.)

5. Beim Durchmischen der Schmelze während ihrer Verflüssigung steigen (FeC?) an die Oberfläche feine Kristallplättchen auf.

6. In den bei 1600° abgeschreckten Schmelzen haben diese Kristalle die Form langer Pfeile mit nadelartigen Zweigen. Sie sind dunkler als die Phase, die sich oberhalb 2000° abscheidet. Sie lassen sich schwach ätzen und verlieren beim Reiben mit alkoholfeuchtem Gemsleder ihre Färbung.

7. Die unterhalb 1700° abgeschreckten Schmelzen enthalten stets eine Metallphase, welche Nadeln (FeC?) oder einen hochge-

kohlten Bestandteil (FeC_2 ?) umhüllt und auf dem eutektischartigen Vordergrunde Dendrite bildet. Dieser Bestandteil wird von 4%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung sowie von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10 Gewichtsteile) nicht merklich angegriffen, falls die Schmelze nicht unterhalb 1160° abgeschreckt war.

Im Gegensatz zu Zementit wird er von verdünnter Salpersäure (1 : 4) sehr energisch angegriffen.

8. Die Menge der primären Ausscheidungen dieses Bestandteiles wächst von 0 auf 100%, wenn der Kohlenstoffgehalt von 4.1% auf 5% ansteigt. Die Grundmasse einer Legierung mit 6% oder 7% Kohlenstoff besteht aus diesem Bestandteile und den Nadelresten (FeC ?). Ihre Zusammensetzung läßt sich durch die Formel Fe_4C (5.02% C) ausdrücken.

9. Das Karbid Fe_4C zerfällt unterhalb 1130° in γ-Lösung und Graphit (Goerens).

10. Die Kristallisation des stabilen Eutektikums erfolgt bei den Schmelzen mit mehr als 4.1% C bei etwa 1180°. Bei Abkühlungsgeschwindigkeiten, die dem Erkalten einer Metallmenge von 120 bis 200 g im Tiegel entsprechen, findet gleichzeitig Kristallisation des Zementits statt.

11. Die Phasen, die oberhalb 2000° (FeC_2 ?) bzw. zwischen 1600° und 1400° (FeC ?) auskristallisieren, zerfallen unter Bildung von Graphit.

Als die vorliegende Abhandlung abgeschlossen war,[1] erschien eine Arbeit von Ruff (Metallurgie Heft 14, 15 und 16, 1911).

Ruff untersuchte die Löslichkeit des Graphits in Eisen bei den Temperaturen von 1200° bis zu 2630° und gelangte hierbei zu Schlußfolgerungen, die mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmen, besonders in den folgenden zwei Punkten:

Erstens ist Ruff der Ansicht, daß im Temperaturintervall von 1135—2600° ein mit Graphit gesättigtes Metall, bei stabiler Abkühlung stets Graphit, nicht aber die Karbide Fe_3C, FeC und Fe_2C ausscheidet; letztere sollen nur in flüssigen Schmelzen existenzfähig sein.

Seine Schlußfolgerungen gründet Ruff hauptsächlich darauf, daß der größte Teil der Kristallphase, die sich aus dem flüssigen

[1] Meine Arbeit wurde am 14. April 1911 der russ. phys.-chem. Gesellschaft mitgeteilt; die Diagramme wurden dem Protokoll beigefügt.

Metalle oberhalb 2220° abscheidet, an die Oberfläche steigt, falls die Temperatur bis 2300—2400° steigt, und daß ferner die Kristalle, welche die Schmelze bei 2220° durchsetzen, und die sich beim Abkühlen ausscheiden, zu kompakten Massen zusammengepreßt werden können, die dann an die Oberfläche des flüssigen Metalles steigen.[1]

Dieses Verhalten der Kristallphase beweist durchaus nicht, daß sie aus Graphit besteht, denn nach meinen Beobachtungen stiegen die verhältnismäßig dichten Zementitkristalle ebenfalls auf, wenn nur die obere Schicht des flüssigen Metalles gerührt wurde. Bedenkt man noch, daß bei meinen Versuchen das Graphitpulver selbst bei der Temperatur des Lichtbogens keine Spur von Weichwerden aufwies, so folgt aus dem von RUFF beobachteten Zusammenkleben der Phase oberhalb 2200°, daß letztere keinesfalls Graphit ist.

Der zweite wesentliche Punkt, in dem meine Beobachtungen von denen RUFFS abweichen, ist die Löslichkeit des Graphits oberhalb 2200°. Enthält von dieser Temperatur ab die flüssige Phase 9.6% Kohlenstoff, so wendet sich, nach den Angaben RUFFS, von dieser Temperatur an die Löslichkeitskurve des Graphits scharf nach der Seite der Ordinate des Eisens hin, und erreicht, unter allmählichem Ansteigen, bei 2625° die Konzentration 7.7%. Berücksichtigt man nun, daß bei den Versuchen von RUFF die Abschreckung nicht besonders energisch war, und daß ferner die Kristallisationsgeschwindigkeit des Karbids FeC_2 oberhalb 2200° außerordentlich groß ist, so ist es möglich, daß RUFF nicht die Zusammensetzung der Legierung, sondern den Kohlenstoffgehalt der Mutterschmelze bestimmt hat, die sich im Moment der Abschreckung von den primären Ausscheidungen des Karbids FeC_2, das seinerseits schon zum Teil zerfallen war, getrennt hat.

Zur Erklärung der Richtungsänderung der Löslichkeitskurve des Graphits oberhalb 2200° macht RUFF die Annahme, daß bei erhöhter Temperatur ein Zerfall stattfindet:

$$Fe_2C \longrightarrow 2Fe + C;$$

demnach muß das Karbid Fe_2C eine endothermische Verbindung sein, was den Zerfallsgleichungen

$$3FeC \longrightarrow 2Fe_3C + C \text{ und } Fe_3C \longrightarrow 3Fe + C$$

widerspricht, denn multipliziert man die zweite Gleichung mit 2 und addiert sie zu der ersten, so erhält man:

[1] *Metallurgie* **1911**, Heft 15, 458.

$$3Fe_2C \longrightarrow 6Fe + 3C,$$

d. h. die Verbindung Fe_2C ist endotherm, da die drei letzten Symbole einer Temperaturerniedrigung entsprechen.

Das Ural-Demidoweisen, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, wurde mir von meinem Kollegen N. T. Belaiew in liebenswürdiger Weise überlassen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Zu großem Dank bin ich Herrn Korolkow, dem Verwalter des physikalischen Laboratoriums der Akademie verpflichtet, durch dessen Liebenswürdigkeit ich das Pyrometer von Féry benutzen konnte.

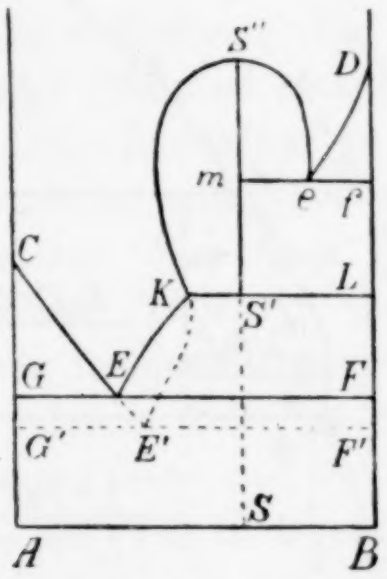


Fig. 1.

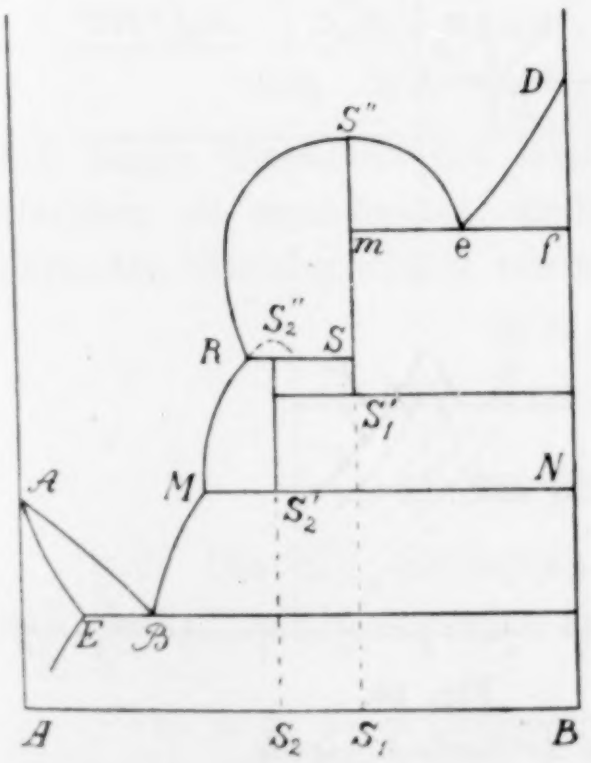


Fig. 2.

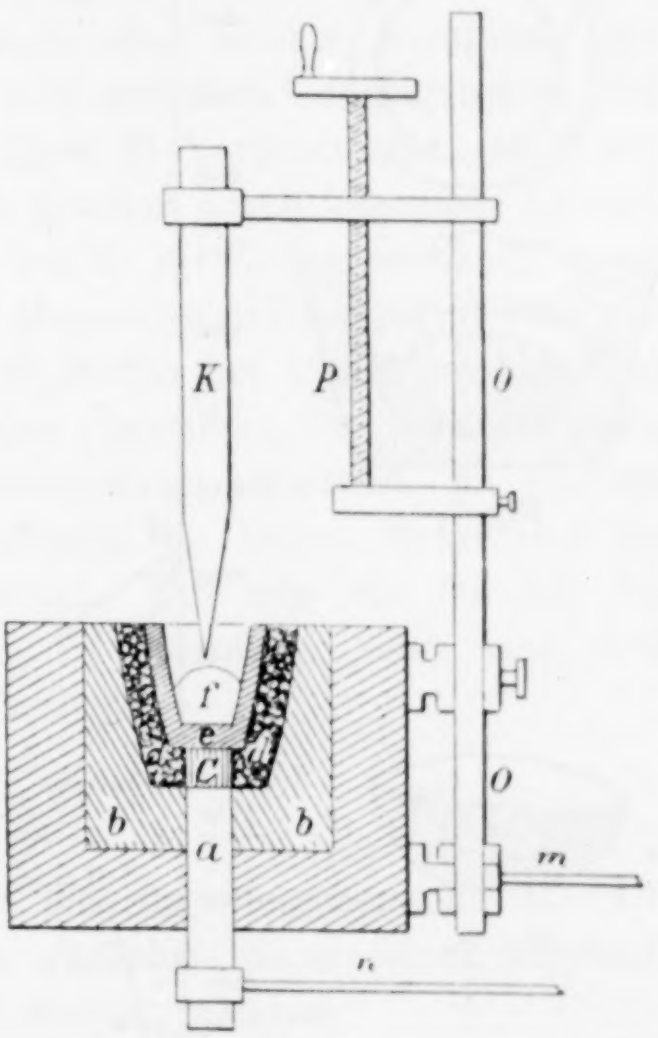


Fig. 3.

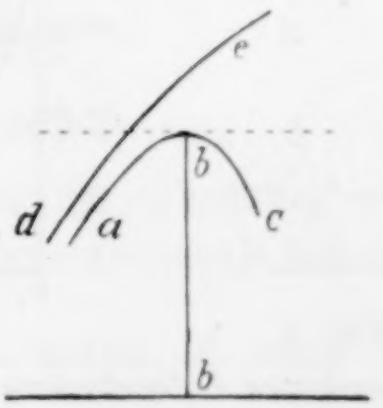


Fig. 4.

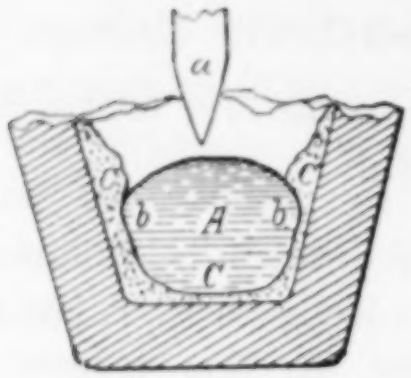


Fig. 5.

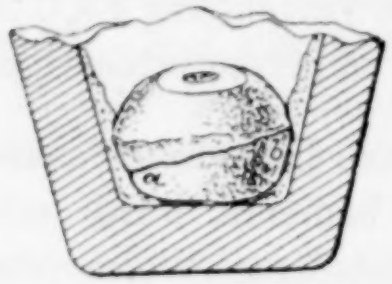


Fig. 6.

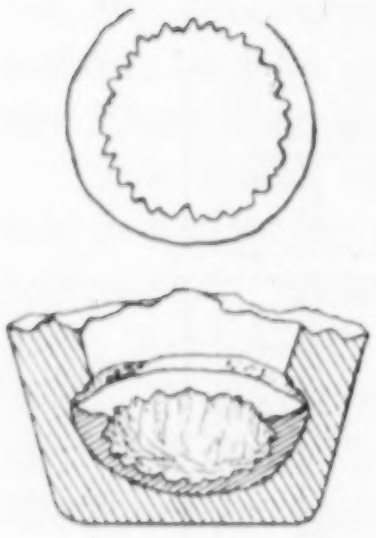


Fig. 7.



Fig. 8.

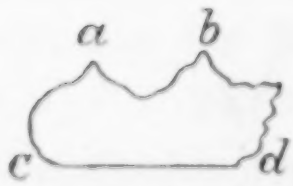


Fig. 9.

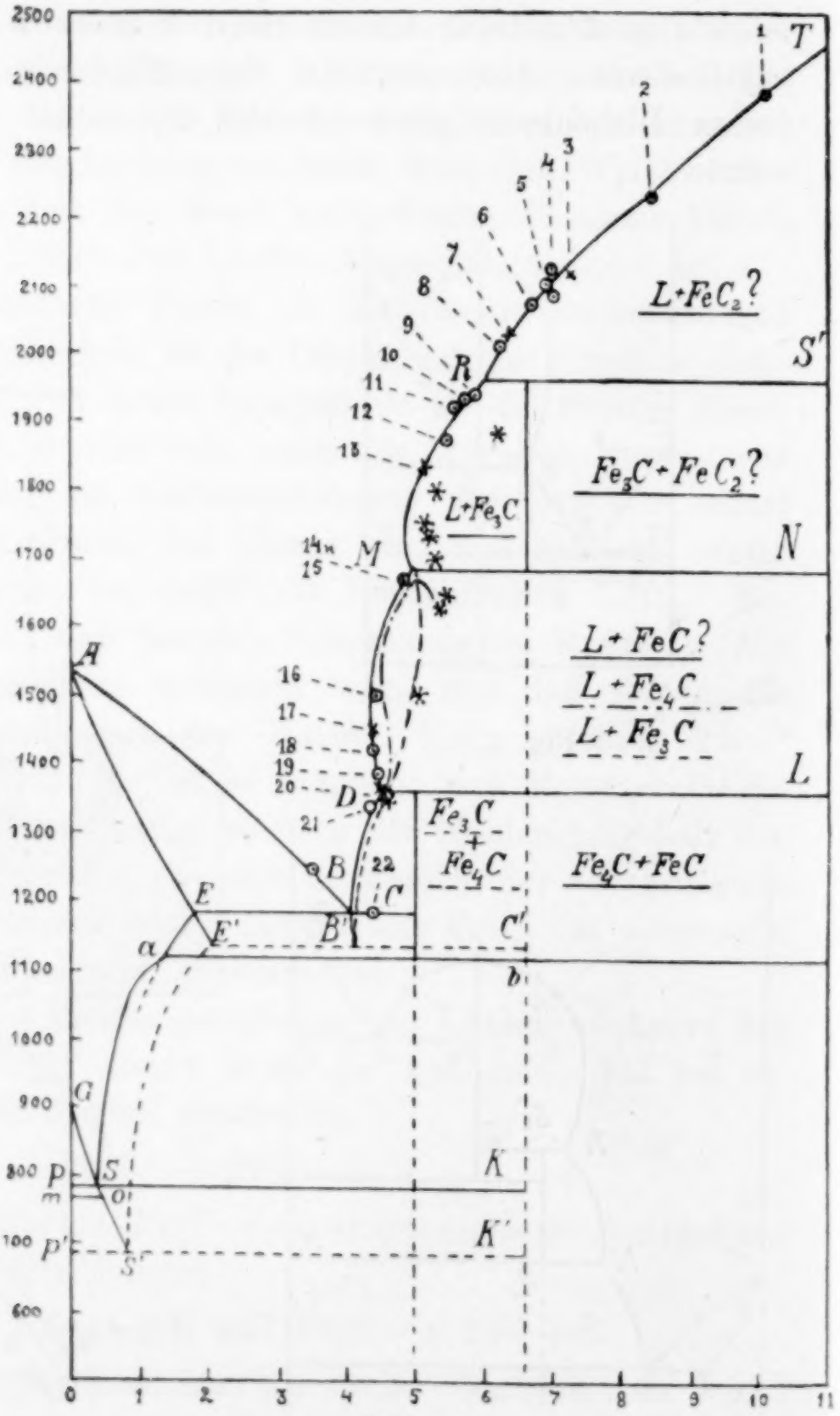


Fig. 10.

Chemisches Laboratorium der Michael-Artillerie-Akademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1912.

Über die Reduktion der Kieselsäure.

Von

H. von Wartenberg.

Mit 3 Figuren im Text.

§ 1. Eine beim Gebrauch von Thermoelementen, Pt-Drahtöfen u. dgl. bei höheren Temperaturen in reduzierenden Atmosphären, speziell H_2, wohlbekannte Erscheinung ist deren rasches Verderben durch Si-Aufnahme. Da diese auch ohne direkte Berührung mit SiO_2 oder Silikaten eintritt, so wurde mehrfach[1] angenommen, daß dabei eine Reduktion zu gasförmigen Si-Verbindungen stattfände. Die Tatsache selbst ließ sich sehr eklatant durch folgenden Versuch nachweisen. Ein Stück Pt-Blech wurde zur Hälfte hochkant in ein mit reinem Thoroxyd gefülltes Magnesiaschiffchen gesteckt und 1 Stunde in einem Quarzrohr im H_2-Strom bei 1350° geglüht. Das Blech schmolz dabei zu einer Kugel zusammen, die beim Auflösen in Königswasser eine weiße Kieselsäurekugel hinterließ. Es existiert also in der Tat Si irgendwie gasförmig im heißen Rohre und das Pt dient nur als Anreicherungsmittel. Um nun die bei der Reduktion stattfindenden Reaktionen zu ermitteln, kann man zwei Möglichkeiten ins Auge fassen, nämlich:

$$SiO_2 + 2H_2 = Si_{Dampf} + 2H_2O$$
$$\text{oder} \quad SiO_2 + 4H_2 = SiH_4 + 2H_2O,$$

von denen besonders die letztere mehrfach angenommen ist. Um hierüber zu entscheiden, mußten zunächst die einzelnen zugrunde liegenden Gleichgewichte studiert werden, nämlich:

$$Si + 2H_2 = SiH_4$$
$$\text{und} \quad Si_{fest} = Si_{Dampf}.$$

I. Das SiH_4-Gleichgewicht.

§ 2. Die SiH_4-Zerlegung geht nach der Gleichung vor sich: $SiH_4 = Si_{fest} + 2H_2 - q$ oder nach dem Nernstschen Wärmetheorem:

[1] Vgl. z. B. E. S. Shepherd und G. A. Rankin, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 378.

$$\log \frac{p_{SiH_4}}{p_{H_2}^2} = \frac{q}{4.57\,T} - 1.75 \log T + 2.5 - 2 \cdot 1.6.$$

Hierbei ist die chemische Konstante des SiH_4 berechnet nach an gereinigtem Material angestellten Dampfdruckmessungen von Adwentowski und Drozdowski,[1] nach graphischer Ausgleichung derselben, mit der Nernstschen Formel: $C = \frac{\log \frac{\pi}{p}}{\frac{\tau}{T} - 1} \cdot 1.1$. Sie ist gleich der von Methan 2.5. Die Wärmetönung q kann man berechnen aus den Daten für die Verbrennungswärme des SiH_4 zu flüssigem Wasser: $324.3 \pm 0.6\,\%$ von Ogier[2] und des Si von mir:[3] $195 \pm 2\,\%$ zu: $SiH_4 = Si + 2H_2 - 8.0 \pm 50\,\%$ Cal bei konstantem Druck. Diese Bestimmungsart von q ist allerdings recht ungünstig, da die gemessene Wärmetönung 40mal größer ist als die gesuchte. Versuche zur direkten Messung durch Explodieren mit Knallgas oder Durchleiten durch im Kalorimeter glühende Röhren mißlangen wegen des allzulangsamen Zerfalles des SiH_4. Dieser langsame Zerfall ließ auch eine Gleichgewichtsbestimmung ziemlich aussichtslos erscheinen, bis im Sabatierschen Nickel ein geeigneter Katalysator gefunden wurde nach Analogie mit Kohlenwasserstoffverbindungen.

§ 3. Zur Gleichgewichtsbestimmung wurde SiH_4 in einem Glasgefäß erhitzt und die Druckzunahme bei der Zersetzung gemessen. Die nötigen SiH_4-Mengen wurden nach der Methode von Friedel und Ladenburg in Quantitäten von mehreren Litern in folgender Weise gewonnen. Ein Glasrohr (4×50 ccm) wurde mit bohnengroßen Si-Stücken gefüllt und bei 300°[4] im elektrischen Ofen ein ziemlich rascher Strom von HCl durchgeleitet, der aus NH_4Cl-Stücken in einem großen Trockenturm bereitet wurde, auf die konz. H_2SO_4 tropfte, welche unten durch einen Überlauf abfloß. Das gebildete Siliciumchloroform kondensierte sich in einem mit fester CO_2 gekühlten Destillierkolben in Mengen von 300—400 g in 7 Stunden. Das Rohchloroform wurde dann aus einem mit 75 cm langen Halse versehenen Kolben bei 37° fraktioniert, wobei etwa $10\,\%$ $SiCl_4$ zu-

[1] K. Adwentowski u. E. Drozdowski, *Chem. Centrbl.* **1911** II, 1906.
[2] Ogier, *Ann. chim. phys.* [5] **20** (1880), 25.
[3] v. Wartenberg, Nernstfestschrift, Halle 1912, S. 459.
[4] Combes, *Compt. rend.* **122** (1896), 531.

rückblieben. Von dem so gewonnenen $SiHCl_3$ wurden 50 g in einen mit Eis gekühlten Destillierkolben getan, 50 g absoluter Alkohol hinzutropfen gelassen, wobei massenhaft HCl entwich und schließlich der Kolben mit einem Thermometer versehen allmählich auf 134°, den Siedepunkt des entstandenen $SiH(C_2H_5O)_3$, erwärmt. Der gewonnene Ester kam dann in ein Kölbchen von 6 cm Durchmesser mit 20 cm langem Halse, das mit einigen Stücken Na versehen wurde. Beim Erhitzen auf freier Flamme, schließlich bis zum Sieden, bildeten sich dann neben etwas Si in ca. 2 Stunden 2 l SiH_4, der in einem vorher mit H_2 sorgfältig ausgespülten Hg-Gasometer aufgefangen wurde. Das Gas ist (mit Zersetzung durch KHO analysiert) fast rein aber nicht frei von anderen Siliciumwasserstoffen, indem verschiedene Operationen verschieden leicht selbstentzündliches Gas ergaben. Leichter, bei niederer Temperatur, geht die Entwickelung an Kalium vor sich. Sorgfältig ist aus den Behältern Sauerstoff auszuschließen, da sonst bei plötzlichen Druckänderungen Explosionen entstehen können, die bei den großen Glasbehältern unangenehm sind.

§ 4. Der SiH_4 wurde in eine etwa 50 ccm fassende Birne aus Jenaer Verbrennungsglas gefüllt, die durch eine enge Kapillare mit einem 1 cm weiten Hg-Manometer in Verbindung stand, an welchem die Drucke auf 1 mm genau bei konstantem Volumen abgelesen wurden. Die Glasbirne (Quarz war für den sich bildenden Wasserstoff viel zu durchlässig, während das Glas es erst langsam bei 400° zu werden anfing) lag in einem elektrischen Ofen, der mit einer Genauigkeit von $\pm 3°$ auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden konnte. Zur Erzielung dieser Konstanz passierte der Lichtstrom eine Reihe von Nernstlampenvorschaltwiderständen aus Eisen in Wasserstoff. Da die erhältlichen Abstufungen derselben eine beliebige Stromstärke im Ofen nicht erlauben, war parallel zum Ofen ein Schiebewiderstand von etwa derselben Größe wie dieser geschaltet, durch dessen passende Einstellung es leicht eingerichtet werden konnte, daß sich die Eisenwiderstände gerade in dem für die Polsterung günstigsten Glühzustande befanden. Nach Evakuieren und Ausspülen der Birne mit H_2 konnte der SiH_4 eingelassen werden. Als Katalysator wurde aus Kalbaums „kobaltfreien Nickelnitrat“ bei möglichst niedriger Temperatur bereitetes NiO eingefüllt und in der Birne selbst reduziert mit H_2 bei 330—360°. Ein Versuch wurde nun in folgender Weise angestellt und berechnet. Mit nur roher Druckablesung eingefüllter SiH_4 wurde auf eine Temperatur T_1 erhitzt und zwar so lange, bis sich in 24 Stunden der

Druck nicht mehr änderte. Dann wurde in ca. 2 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt (wobei sich das Gleichgewicht nicht verschob) und unter Barometerablesung der Druck gemessen p_1'. Durch die Abkühlung wurde der Einfluß des kleinen schädlichen Raumes vermieden. Der Druck wurde dann von Zimmertemperatur auf 0° reduziert: p_1. Der Rest des noch nicht zerlegten SiH_4 wurde in der Weise bestimmt, daß 2 Stunden auf 380° erhitzt wurde, wobei aller SiH_4 sich zersetzte. Nach Abkühlung gewann man so den Enddruck p_3. Diese Erhitzung wurde wiederholt zur Sicherstellung der völligen Zersetzung. Eventuell schob man noch eine Messung bei einer höheren Temperatur T_2 vor der völligen Zerstörung des SiH_4 ein, die einen zweiten Gleichgewichtsdruck p_2 ergab. Es waren nun im Gleichgewichte bei T_1 vorhanden gewesen $p_3 - p_1 = p_{SiH_4}$ und $p_1 - p_{SiH_4} = p_{H_2}$; der Dissoziationsgrad α war für jede T gleich $\frac{p_{H_2}}{2p_{SiH_4} + p_{H_2}} = \frac{p_{H_2}}{p_3}$. Bei allen Versuchen mit und ohne Katalysator zersetzte sich der SiH_4 erst sehr rasch bis zu 90% des Endwertes, dann aber verlangsamte sich die Zerlegung rapide, so daß auch beim Katalysator ein Versuch meist erst in 8—14 Tagen beendet war. Bei der Einfüllung zerfiel bereits bei Zimmertemperatur der reine SiH_4 so rasch am Ni, daß man einen genauen Anfangsdruck nicht beobachten konnte.

§ 5. Als Resultat der Versuche ergab sich, daß ohne Katalysator unterhalb etwa 350° überhaupt keine Zerlegung auch während mehrerer Tage stattfand. Bei 380° zerfiel reiner SiH_4 in 170 Stunden bis zu 97%. Die Zeitdissoziationsgradkurve ließ jedoch erkennen, daß bei unendlich langer Erhitzung praktisch aller SiH_4 bei dieser Temperatur zersetzt gewesen wäre. Das Si hatte sich als ein braundurchsichtiger, spiegelnder, gleichförmiger Belag an den Wänden der Birne abgeschieden. Beim Katalysator lag es nur in diesem so fein verteilt, daß es sich beim Behandeln mit HNO_3 zu SiO_2 oxydierte. Der Prozeß spielt sich offenbar als chemische Reaktion von großer Trägheit nur an der Wand ab, so daß die chemische Reaktion das Tempo bestimmt. Die Resultate der Versuche gibt folgende Tabelle, wobei die Drucke p in Millimeter auf 0° reduziert sind, nachdem sich als Gleichgewichtswerte bei den Temperaturen t° C eingestellt hatten. Sie sind in derselben Reihenfolge notiert wie sie beobachtet sind, erst immer bei der tieferen t und schließlich bei der völlig zerlegenden 380°. Wenn $\alpha = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2} + 2p_{SiH_4}}$ ist, so lassen sich

die beobachteten α bis auf die eingeklammerten Werte durch die Formel wiedergeben:

$$\log \frac{p_{SiH_4}}{p_{H_2}^2} = \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{1}{2p_{H_2}} = \frac{8700}{4.57\ T} - 1.75 \log T - 0.7,$$

wobei diejenige Wärmetönung q zwischen 8500—9000 cal ausprobiert ist, welche am besten die Beobachtungen wiedergibt. Für 380° gibt diese Formel bei $p_{H_2} = 1$ Atm.: $\alpha = 0.996$, d. h. praktisch vollständige Zerlegung.

Tabelle 1.

Nr.	p	p_{SiH_2}	p_{H_2}	t	α beob.	α ber.
1	955	53	902	180	0.90	0.86
	970	38	932	260	0.93	0.97
	1008	—	1008	380	—	—
2	776	(4)	(772)	100	(0.99)	0.39
	742	38	704	200	0.99	0.92
	780	—	780	380	—	—
3	874	26	848	205	0.94	0.92
	900	—	900	380	—	—
4	1007	(48)	(959)	100	(0.91)	0.34
	1055	—	1055	380	—	—
5	1325	(85)	(1240)	150	(0.88)	0.63
	1410	—	1410	380	—	—

Sehr auffällig erscheinen die eingeklammerten Werte bei den niedrigen Temperaturen von 100—150°, bei welchen erheblich höhere Drucke sich einstellen, als nach der Formel resp. den bei höheren Temperaturen gewonnenen Werten zu erwarten wäre. Besonders instruktiv ist in dieser Hinsicht der Versuch Nr. 2. Nachdem sich bei 100° ein Gesamtdruck von 776 mm eingestellt hatte, fiel dieser Druck beim Weitererhitzen auf 200° auf 742 mm, anstatt wie bei weitergehender Dissoziation zu erwarten, zu steigen. Man kann hieraus schließen, daß sich bei tieferen t über die eigentliche Dissoziation ein anderer drucksteigernder Vorgang lagert, z. B. eine Polymerisation unter H_2-Abspaltung, z. B.: $2SiH_4 = Si_2H_4 + 2H_2$. Oberhalb ca. 180° tritt jedoch diese Reaktion gegenüber der Dissoziation praktisch völlig zurück, da die α von 180—260° bis auf einige Prozent mit den berechneten übereinstimmen, während die $\alpha_{beob.}$ unterhalb 180° nur scheinbare sind.

Die auf diesem Wege ermittelte Wärmetönung 8700 cal (bei konstantem Druck) stimmt genügend mit der (§ 2) thermochemisch gewonnenen 8000 ± 4000 überein.

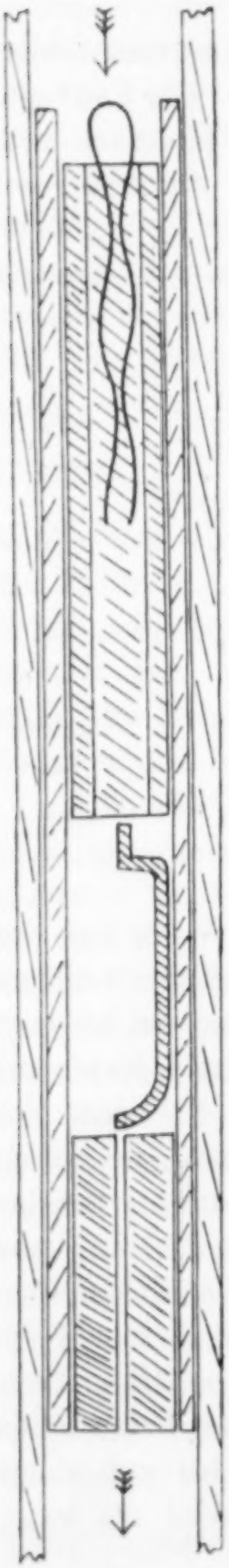


Fig. 1.

II. Die Si-Verdampfung.

§ 6. Die Konzentration des Si-Dampfes über festem Si wurde nach der dynamischen Methode gemessen, indem elektrolytisch entwickelter und gemessener Wasserstoff über ein gewogenes Schiffchen mit kristallisiertem Si bei einer bestimmten Temperatur geleitet und der Gewichtsverlust des Schiffchens festgestellt wurde. Hierzu diente nach vielen Vorversuchen der in Fig. 1 in natürlicher Größe abgebildete Apparat. In ein außen glasiertes Berliner Porzellanrohr war ein Marquardtrohr eingeschoben und mit einem zwischengebrachten wässerigen Brei von Marquardtmasse festgegossen, so daß das Rohr nach dem Trocknen und Glühen fest und gasdicht saß aber doch, ohne das Porzellanrohr zu berühren, sich unabhängig von ihm ausdehnen konnte. Ein einfach hineingelegtes Rohr schmolz fest und brachte das Porzellanrohr zum Springen. In das Abströmungsende des Rohres war eine 1 mm weite Kapillare dicht eingekittet, während das Einströmungsende mit einem eingeschliffenen Stück Marquardtrohr verschlossen war, das mit Marquardtmasse vollgegossen und mit einer Nickeldrahtöse zum Herausziehen versehen war. Dieser so gebildete Stöpsel bewegte sich mit einigen Zehntel Millimeter Spielraum, da eine genauere Einpassung wegen der nicht genauen Rundung des Rohres unmöglich war. Der H_2 drängte sich durch den Zwischenraum zwischen Stöpsel und Rohr, sättigte sich dann über dem mit Si gefüllten Schiffchen aus Marquardtmasse mit Si und verließ das Rohr durch die Kapillare. Diese Vorrichtung bot folgende Vorteile:

1. Das Schiffchen klebte nicht an dem erweichenden Porzellan.
2. Das Rohr war gasdicht, was Marquardtmasse allein nicht wäre.
3. Die zum Ein- und Ausschieben des Schiffchens nötige große Öffnung war möglichst gut verschlossen, so daß dem Dampf eine Diffusion gegen die Gasstromrichtung möglichst erschwert war.

Diese Rückdiffusion ist bei langsamem Gasstrom nicht völlig zu vermeiden; da das rückwärtsdiffundierte Si sich an den kälteren Partien niederschlägt, verdampft mehr, als dem Gleichgewicht entspricht, die Dampfdrucke erscheinen zu groß und zwar um so mehr, je weiter die Öffnung ist. Das Porzellanrohr ragte durch einen mit niedergespanntem Wechselstrom betriebenen 20 cm langen Pt-Rohrofen; die Temperatur wurde mit einem außen befindlichen Thermoelement (ein inneres wäre verdorben) konstant gehalten auf $\pm 10^{\circ}$ und nach Beendigung der Versuche mit einem mit den Schmelzpunkten von Zn, Sb, Cu geeichten guten Thermoelement innen im Rohre gemessen, während das äußere Thermoelement dieselbe Temperatur wie bei den Versuchen anzeigte, wobei sich das Durchblasen eines ziemlich heftigen Luftstromes als ohne Einfluß auf die Temperatur erwies. Der Wasserstoff wurde aus zwei parallel geschalteten mit KHO gefüllten U-Röhren elektrolytisch entwickelt, über heißes Pt und konz. H_2SO_4 geleitet und nur mit angeschmolzenen oder angekitteten Glasröhren über das Schiffchen getrieben. Die Stromstärke wurde an einem Präzisionsampèremeter abgelesen und mit Nernstlampenvorschaltwiderständen auf $1\,\%$ konstant gehalten. 1 Amp.-Stunde entsprach 834 ccm H_2.

§ 7. Die Versuche wurden mit zwei Sorten $Si_{krist.}$ angestellt; einem Präparat mit $4.1\,\%$ SiO_2 und weniger als $0.1\,\%$ Fe + Al, Si I, und einem Kahlbaumschen mit $1.8\,\%$ SiO_2 und $0.1\,\%$ Fe + Al, Si II.

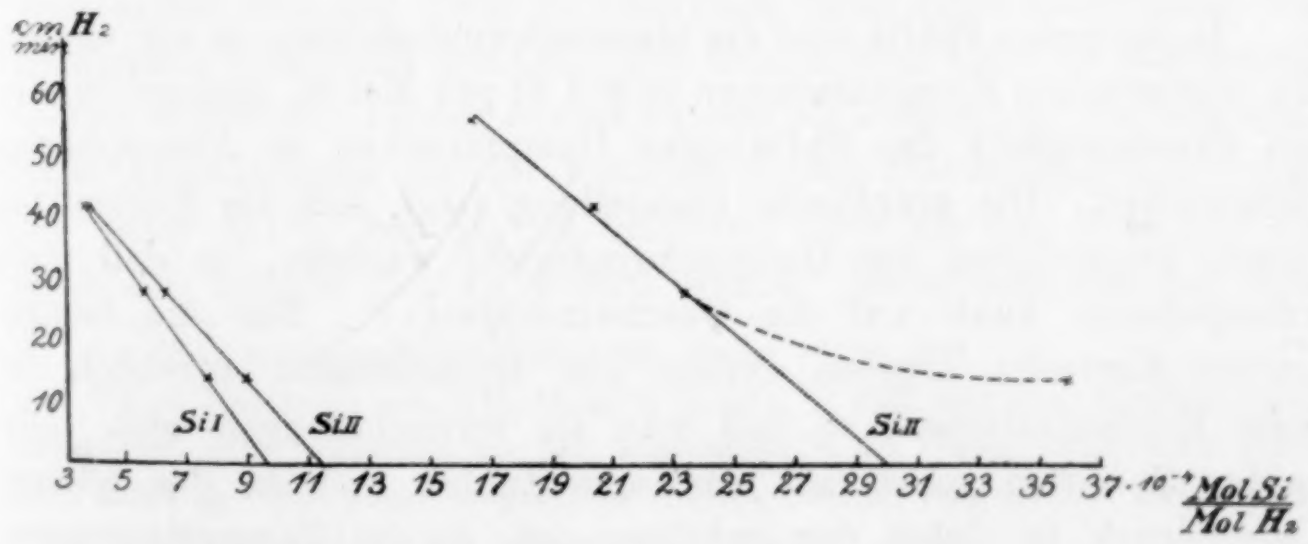


Fig. 2.

Beide Präparate waren durch mehrmaliges heftiges Glühen an der Luft und Auskochen mit HFl und H_2SO_4 gereinigt worden war vor der Analyse. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

$\frac{\text{ccm } H_2}{\text{min}}$	ccm H_2	mg Si	$\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol } H_2}$	Mittelwerte	Bemerkung
41.8	12520	5.0	$3.16 \cdot 10^{-4}$		
41.8	8760	3.3	$2.93 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	
41.8	7500	4.4	$4.60 \cdot 10^{-4}$		
27.8	8340	5.2	$4.92 \cdot 10^{-4}$		Temperatur 1205° C
27.8	8340	6.7	$6.30 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	Si I
27.8	8340	6.0	$5.65 \cdot 10^{-4}$		
13.9	7680	7.4	$7.65 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	
13.9	5840	5.7	$7.75 \cdot 10^{-4}$		
41.8	9020	4.3	$3.78 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	
41 8	10020	4.7	$3.70 \cdot 10^{-4}$		
27.8	8520	5.9	$5.50 \cdot 10^{-4}$		Temperatur 1205° C
27.8	8340	7.8	$7.40 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	Si II
27.8	8680	6.4	$5.85 \cdot 10^{-4}$		
13.9	6680	7.6	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	
13.9	6680	7.6	$9.0 \cdot 10^{-4}$		
55.6	5000	9.4	$15.0 \cdot 10^{-4}$	$16.4 \cdot 10^{-4}$	Temperatur 1315° C
55.6	6680	13.3	$17.7 \cdot 10^{-4}$		Si II
41.8	5000	12.4	$19.8 \cdot 10^{-4}$	$20.4 \cdot 10^{-4}$	Die letzten beiden
41.8	6260	16.7	$21.0 \cdot 10^{-4}$		Versuche zeigten
27.8	3340	9.2	$21.8 \cdot 10^{-4}$	$23.3 \cdot 10^{-4}$	eine Schwärzung
27.8	6000	18.8	$24.8 \cdot 10^{-4}$		des Verschluß-
13.9	2500	11.5	$36.4 \cdot 10^{-4}$	$36.0 \cdot 10^{-4}$	stöpsels durch Rück-
13.9	2580	11.6	$35.6 \cdot 10^{-4}$		diffusion

In der ersten Spalte sind die Gasgeschwindigkeiten, in der vierten die numerischen Konzentrationen in Mol Si pro Mol H_2 angegeben, die bei Einatomigkeit des Si-Dampfes Dampfdrucken in Atmosphären entsprächen. Die graphische Darstellung zeigt, daß die Konzentrationen proportional der Gasgeschwindigkeit wachsen, so daß man extrapolieren kann auf die Geschwindigkeit 0. Nur die beiden letzten Versuche ergeben infolge der Rückdiffusion erheblich zu hohe Konzentrationen, so daß man sie vernachlässigen muß. Die beiden Si-Sorten geben fast identische Zahlen und da der höhere Dampfdruck in dubio der richtigere ist, da die Verunreinigungen ihn herabsetzen, so sind den folgenden Betrachtungen nur die Zahlen

für Si II zugrunde gelegt. Als Resultat der Extrapolation erhält man so die Zahlen:

t^0 C	$\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol } H_2}$	λ
1205	$1.15 \cdot 10^{-3}$	44000
1315	$3.00 \cdot 10^{-3}$	

woraus sich mittels der Isochore und Umrechnung von Molenbrüchen auf Konzentrationen eine innere Verdampfungswärme $\lambda = 44000$ cal ergibt (konstante Dampfdichte in diesem Temperaturintervall vorausgesetzt). Für amorphes Si gelten dieselben Zahlen bei dem sehr kleinen Energieunterschied[1] zwischen den beiden Modifikationen.

§ 8. Obwohl die in § 5 angegebene Formel für das SiH_4-Gleichgewicht für diese hohen Temperaturen eine nur sehr kleine SiH_4-Konzentration ergibt (nämlich $p_{SiH_4} = 10^{-5}$ Atm., d. h. ca. 1% der erhaltenen Si-Mengen) und sich ferner auch kein SiH_4 im abströmenden Gas nachweisen[2] ließ, wenn man den H_2 mit einer bis auf das glühende Si ragenden Kühlkapillare absog, so wurde der Sicherheit halber doch durch Anwendung von Argon anstatt Wasserstoff untersucht, ob die als verdampft angegebenen Si-Konzentrationen nicht durch gebildeten SiH_4 gefälscht seien. N_2 ließ sich nach den Untersuchungen von Weiss und Engelhardt[3] wegen der Bildung von Si_3N_4 nicht verwenden. Hierzu wurde Argon aus einer 8-Literflasche mit einer Hebeflasche mittels Paraffinöl durch den Apparat gedrückt, das eine innen mit Ni-Blech ausgekleidete elektrisch geglühte, 30 cm lange, mit Ca-Spänen erfüllte Porzellanröhre, eine Röhre mit glühendem CuO, einen Blasenzähler mit konzentrierter H_2SO_4 passierte und schließlich über das Schiffchen in eine mit Manometer versehene, mit einer Hebeflasche verbundene zweite Flasche strömte. Die Gasmenge wurde durch Wägung des aus der zweiten Flasche verdrängten Öles auf einer Dezimalwage unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Öles, der Temperatur und des Barometerstandes ermittelt. Leider erwies es sich als unmöglich, die beträchtlichen Argonmengen bei der ziemlich großen Strömungsgeschwindigkeit unter 0.1% von N_2 zu befreien, auch als das Rohr mit Ca durch ein solches mit Li ersetzt wurde. Es bildete sich auf dem

[1] v. Wartenberg, Nernstfestschrift (Halle 1912), 459.

[2] Zum Nachweis von SiH_4-Mengen unter 1% läßt sich eine $HgCl_2$-Lösung verwenden, die, besonders an der Eintrittsstelle des Gases, trüb wird durch HgCl-Bildung. Die sonst empfohlene $CuSO_4$-Lösung reagiert nur auf größere Konzentrationen und $AgNO_3$ schon auf Wasserstoff allein.

[3] *Z. anorg. Chem.* **65** (1910), 86.

Si eine flaumartige Schicht Si_3N_4, die die Verdampfung hinderte, so daß die erhaltenen Si-Konzentrationen sicher zu klein sind. Zur Ermittelung der Menge des verdampften Si aus dem Gewichtsverlust des Schiffchens war noch eine Korrektur für die aufgenommene Si-Menge nötig. Dazu wurde der Inhalt quantitativ mit KHO behandelt, das rückständige Si_3N_4 gewogen und das dem darin enthaltenen N_2 entsprechende Gewicht dem durch Verdampfung entstandenen Gewichtsverlust zugezählt (z. B. bei 3250 ccm Ar: 5 mg = 4 ccm N_2 = 0.12% des Ar). Die angegebenen Gasvolumina sind reduziert auf 0° und 760 mm.

Tabelle 3.

$\frac{\text{ccm Ar}}{\text{min}}$	ccm Ar	mg Si	$\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol Ar}}$	
40	1900	5.0	$21.0 \cdot 10^{-4}$	Si II Temperatur 1315° C
11.7	3330	6.4	$15.3 \cdot 10^{-4}$	
11	3000	7.3	$19.2 \cdot 10^{-4}$	
14	5900	2.0	$2.7 \cdot 10^{-4}$	Temperatur 1205° C

Diese Versuche geben also Konzentrationen, die nur etwa $^2/_3$ der mit H_2 erhaltenen betragen, was sich jedoch sehr einfach durch die schützende Si_3N_4-Schicht erklärt. In der Tat gibt der erste Versuch mit der kleinsten Menge Ar, also der dünnsten Si_3N_4-Schicht einen Wert, der genau in die Kurve Fig. 2 hineinpaßt. Eine derartige Schicht von Nitrid oder Oxyd ermöglicht es offenbar auch, daß man Si an der Luft oder in N_2 schmelzen kann ohne bemerkbare Verdampfung, während diese beim Verdrängen des N_2 mit H_2 sofort stark einsetzt.

Es folgt also wenigstens aus diesen Versuchen, daß die in § 7 angegebenen Si-Dampfkonzentrationen nicht wesentlich durch SiH_4-Bildung gefälscht sein können. Wennschon die SiH_4-Drucke bei solchen Temperaturen also sehr klein sind, so ist damit natürlich nicht ausgeschlossen, daß man geringe Spuren nachweisen kann, wie es Dufour[1] gelang, als er H_2 über in einem Quarzrohr mit einem Knallgasbrenner geschmolzenes Si leitete. Da hierbei noch die Schmelzwärme des Si zu der Wärmetönung von 8700 cal hinzuzuzählen ist, werden die Stabilitätsbedingungen etwas günstiger als bei festem Si als Bodenkörper. Z. B. sind die SiH_4-Drucke bei 1700° absolut (dem Si-Schmelzpunkt) der Formel in § 5 entsprechend

[1] Dufour, *Compt. rend.* **138** (1904), 1040.

über festem resp. flüssigem Si $6 \cdot 10^{-6}$ resp. $2 \cdot 10^{-5}$ Atm. bei Annahme einer Schmelzwärme von 4000 cal. Für die Reduktion des Quarzes kommen jedoch diese Mengen gegenüber Konzentrationen von 4 mg Si pro Liter, wie sie bei 1300° C erhalten wurden, nicht in Betracht.

§ 9. Bei der ziemlich erheblichen Si-Verdampfung muß untersucht werden, welche SiH_4-Mengen mit dampfförmigem Si ohne Gegenwart von Si als Bodenkörper im Gleichgewicht sind, d. h. das Gleichgewicht: $SiH_4 = Si_{Dampf} + 2H_2$. Zur Berechnung nach dem NERNSTschen Wärmetheorem wird zur Wärmetönung der in § 5 untersuchten Reaktion die Verdampfungswärme[1] addiert, wobei aber die Unkenntnis der Dampfdichte des Si dazu nötigt, mit verschiedenen Annahmen über die Atomzahl im Si-Molekül zu rechnen. Aus Analogie mit den Metalloiden sonst ist ja im hohen Grade eine Polymerisation wahrscheinlich; ferner spricht die Zusammenziehung des Si beim Schmelzen dafür.[2] Man kann je nach Annahme von 1, 2 usw. Atomen folgendes Schema von Gleichungen aufstellen:

$$SiH_4 = Si + 2H_2 - 8700 \quad -44000 - 2T \text{ (1-atomig)}$$
$$2SiH_4 = Si_2 + 2H_2 - 8700.2 - 44000 - 2T \text{ (2-atomig) usw.}$$

und dementsprechend die Näherungsgleichungen des Wärmetheorems, worin für die chemische Konstante des Si-Moleküls 3 gesetzt werden soll:

$$\log \frac{p_{SiH_4}}{p_{Si} \cdot p_{H_2}^2} = \frac{52700 + 2T}{4.57 \cdot T} - 2 \cdot 1.75 \log T + 2.5 - 3 - 2 \cdot 1.6$$

$$\log \frac{p_{SiH_4}^2}{p_{Si_2} \cdot p_{H_2}^4} = \frac{61400 + 2T}{4.57 \cdot T} - 3 \cdot 1.75 \log T + 2 \cdot 2.5 - 3 - 4 \cdot 1.6 \text{ usw.}$$

Setzen wir nun $p_{H_2} = 1$ Atm., $T = 1590°$ absolut (die höchste T, für welche in § 7 die Konzentration des Si-Dampfes bestimmt ist zu $3.0 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol } H_2}$), so erhält man für verschiedene Atomzahlen 1. folgende Partialdrucke des Si-Dampfes, 2. folgende SiH_4-Partialdrucke:

[1] Bei der Anwendung des NERNSTschen Wärmetheorems im folgenden ist mit der gesamten Verdampfungswärme zu rechnen, d. h. es sind RT cal zu addieren.

[2] TAMANNN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **18** (1912), 660. Die dort von mir ausgesprochene Ansicht, aus dem Reduktionsgleichgewicht das Molekulargewicht abschätzen zu können, ist irrig.

Tabelle 4.

	Atomzahl im Si-Molekül			
	1	2	3	4
π_{Si}	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$
p_{SiH_4}	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$2.7 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$

während nach § 5 p_{SiH_4} über festem Si bei 1590° gleich $8.0.10^{-6}$ Atm. ist.

III. Die SiO_2-Reduktion.

§ 10. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, sind bei Gegenwart von Si und H_2 die Partialdrucke des SiH_4 unter allen Umständen so klein, daß sie gegen die Si-Mengen im Dampfraum nicht in Betracht kommen. Man kann daher bei den in § 1 erwogenen Möglichkeiten der SiO_2-Reduktion durch H_2 gleich die SiH_4-Bildung außer acht lassen und nur die Reaktion $SiO_2 + 2H_2 = Si + 2H_2O$ betrachten. Auch hier hat man verschiedene Gleichungen aufzustellen für verschiedene Atomzahlen im Si-Molekül. Setzt man die Wärmetönung der erwähnten Reaktion zu $-195 + 2 \times 58$ Cal, so hat man mit der Verdampfungswärme des Si zusammen z. B.

$Si_{Gas} + 2H_2O = SiO_2 + 2H_3 + 79000 + 44000 + 2T$ (1-at. Si)
$Si_2 + 4H_2O = 2SiO_2 + 4H_2 + 2.79000 + 44000 + 2T$ (2-at. Si) usw.

und weiter nach dem NERNSTschen Wärmetheorem, wenn man bedenkt, daß die Reaktionsprodukte links in äquivalenter Menge auftreten, und $p_{H_2} = 1$ Atm. setzt:

$$\frac{\log p_{Si} \cdot p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2}} = 3 \lg p_{Si} = - \frac{124000 + 2T}{4.57\,T} + 1.75 \log T + 3 + 2 \cdot 3.6 - 2 \cdot 1.6,$$

$$\frac{\log p_{Si_2} \cdot p^4_{H_2O}}{p^4_{H_2}} = 5 \lg p_{Si_2} = - \frac{204000 + 2T}{4.57\,T} + 1.75 \log T + 11 \text{ usw.}$$

Hieraus ergibt sich für $p_{H_2} = 1$ Atm. und $T = 1590°$ unter Zusammenstellung mit den schon in Tabelle 4 notierten Si-Dampfdrucken die folgende Tabelle 5, deren letzte Zeile später erläutert werden soll:

(Siehe Tabelle 5, S. 83.)

Hiernach sind die Reduktionsdrucke stets größer als die Dampfdrucke und das Si müßte sich fest abscheiden; hat man im Gleichgewicht eine bestimmte Menge ruhendes Gas, so schlägt sich so lange Si nieder, bis genügend H_2O gebildet ist, daß das Produkt

Tabelle 5.

	Atomgewicht im Si-Molekül				
	1	2	3	4	10
Dampfdruck π_{Si}	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
Partialdruck bei der Reduktion mit H_2 p_{Si}	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
Partialdruck bei der Reduktion mit CO p_{Si}	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	

$\pi_{Si} \cdot p^n_{H_2O}$ den durch die Gleichungen vorgeschriebenen Wert erlangt hat, wozu schon nicht direkt nachweisbare Si-Mengen genügen. Im strömenden H_2 sind die Verhältnisse komplizierter und lassen sich vielleicht am besten übersehen bei Trennung in Wirklichkeit zusammenfallender Vorgänge. Teilt man den H_2-Strom in Partien, so reduziert die erste, schlägt Si nieder und führt H_2O und Si weg, aber weniger als dem π_{Si} entspricht, da der Überschuß an H_2O die Si-Konzentration zurückdrängt und zwar um so mehr, je höher das Molekulargewicht des Si ist; schon geringe Mengen üben einen großen Einfluß aus. Die nächste Partie des H_2 nimmt dann bloß das niedergeschlagene Si mit in einem π_{Si} entsprechenden Maße, bis kein Si mehr da ist. Dann tritt wieder Reduktion ein usw. In Summa führt also der H_2 weniger Si mit, als wenn er über festes Si striche, d. h. man erhält kleinere Si-Konzentrationen als dem π_{Si} entsprechen. Dazu kommt noch, daß bei nicht momentaner Abkühlung in Umkehrung der Reaktion der Si-Dampf mit dem H_2O unter Ablagerung von SiO_2 reagiert, so daß SiO_2 von den heißen Partien des Rohres nach den kalten sublimiert unter intermediärer Si-Bildung.

§ 11. Die Versuche zur Reduktion von SiO_2 wurden in der Weise angestellt, daß mit heißem Pt und H_2SO_4 gereinigter elektrolytischer H_2 durch ein 1 cm weites durchsichtiges Quarzrohr strich, das durch einen Pt-Kurzschlußofen ragte von 10 cm Länge und 1.7 cm Weite mit einem Thermoelement außen. Das Quarzrohr war zur Hälfte mit SiO_2-Stücken gefüllt und das Gas strömte durch eine wassergekühlte Kapillare, innen 1.1 mm, außen 4 mm weit, ab, auf deren Ende ein Quarzröhrchen geschoben war, so daß die gekühlte Kapillarenspitze sich etwa mitten im Ofen befand (Fig. 3). Es zeigte sich nun erstens, daß sich bei 1350—1400° in der Kapillarenmündung ein braunes Pulver abschied, das mit KHO stürmisch H_2 entwickelte, also Si war. Damit war zunächst gezeigt, daß sich

SiO_2 mit H_2 reduzieren läßt. Ferner war das Quarzröhrchen, soweit es gekühlt war, wie auch die SiO_2-Stücke an der kalten Einströmungsstelle des Rohres mit einem sehr dünnen kupferfarbenen blanken Überzuge bedeckt, der folgende Reaktionen zeigte:

Unlöslich in heißer HNO_3, HFl, KHO.

Rapide löslich in HFl mit einem Tropfen HNO_3.

Langsam ohne Gasentwickelung löslich, vielleicht bloß fein verteilt in kochender HCl.

Beim Glühen in Cl_2 partiell verschwindend.

Die Menge war sehr gering, so daß man aus den Reaktionen nur vermuten kann, daß entweder ein inniges Gemenge von SiO_2

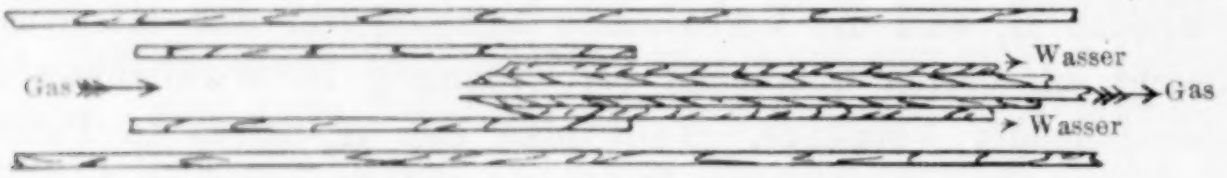


Fig. 3.

und Si vorlag oder vielleicht das hypothetische Siliciummonoxyd. Außerdem wuchs schließlich ca. 1 cm von der Kapillarenmündung ein radialfaseriges Quarzbüschel[1] an, offenbar von der umgekehrten Reaktion herrührend. Ein quantitativer Versuch gab bei 3.5stündigem Durchleiten von 11.6 Liter H_2 eine Si-Konzentration von $8 \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol } H_2}$, wobei die SiO_2-Menge, die etwa 3—4 mal so groß war, noch nicht gerechnet ist. Mit ihr kommt man auf etwa $2 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol } H_2}$, was noch unter dem π_{Si} der Tabelle 5 bleibt. Im abströmenden Gas war mit $HgCl_2$-Lösung kein SiH_4 zu erkennen. Ein anderer Versuch ohne Kühlkapillare, wo bloß das, so gut es ging, abgekratzte SiO_2-Sublimat gewogen wurde, gab $4 \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol } H_2}$. Hier war das Sublimat als feine Wolle verteilt. Ein von Luft oder N_2 durchströmtes Quarzrohr gab auch bei 1400° keine Spur von Sublimat. Als einmal die Kühlkapillare schief lag, so daß die Spitze die heiße Wand etwas hinter der Mitte berührte, schied sich ein Bart von SiO_2 gerade an dieser Stelle ab, indem vielleicht der heftige Wirbel, der an dem Temperatursturzpunkt eintreten muß, die Bildung einer solchen Anhäufung erleichtert.

[1] Herr Endell, der die Güte hatte, diesen Quarz kristallographisch zu untersuchen, fand, daß er aus isotropem Material vom Brechungsexponenten $n_D = 1.46$ bestand, also wahrscheinlich amorphem Quarz.

Diese SiO_2-Sublimation erscheint noch aus dem Grunde von Interesse, daß sie eine Reihe bisher nicht erklärter Verdampfungen von SiO_2 bei niedrigerer Temperatur zu deuten vermag. So tritt sie auf bei Temperaturen von ca. 1000—1300° in den oberen kälteren Partien von Hochöfen, in Steingutöfen (Cramer)[1], in Vulkanen.[2] Moissan[3] beobachtete bei 1200° in mit CaO, C und H_2 gefüllten Quarzröhren die Bildung von Kalksilikatnadeln auf dem Kalk. Bei all diesen Beobachtungen wurde stets darauf hingewiesen, daß eigentliche Verdampfung des Quarzes erst bei Pt-Schmelzhitze bemerkbar sei. Als Cramer[1] SiO_2 in einem Graphittiegel bei ca. 1600° (Segerkegel 26) erhitzte, fand keine Sublimation statt, erst bei 1750° trat sie stark auf. Ich selber fand, daß ein Pt-Schiffchen bei 1350° in einem konstanten Luftstrom allein pro Stunde 0.0013 g an Gewicht verlor,[4] mit SiO_2 beladen 0.0011 g, d. h. SiO_2 verdampft bei 1350° noch nicht. Da nun unter Umständen, wo die Verflüchtigung bei tiefen Temperaturen beobachtet war, stets H_2 oder $C + H_2O$, also jedenfalls ein reduzierendes Gas vorhanden war, ist das Phänomen einfach als eine lokale Reduktion des SiO_2 und Sublimation und Verbrennung des Si-Dampfes an kälteren Partien zu deuten.

Silikate verhalten sich ganz ähnlich wie SiO_2; bei ihrer gegenüber der SiO_2-Bildungswärme meist geringen Verbindungswärme[5] sind die Verhältnisse fast genau dieselben, nur daß die Reduktion etwas erschwert ist, da noch die Affinität der Silikatbindung zu überwinden ist.

§ 12. Dagegen führen die letzterwähnten Beobachtungen ohne weiteres zur Frage, wie andere Reduktionsmittel zumal C und CO auf SiO_2 wirken. Für CO kann man zunächst genau wie in § 10 für H_2 mehrere Gleichungen aufstellen für verschiedene Molekulargewichte von Si:

---

[1] Cramer, *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 484.

[2] Sammlung von Beispielen vgl. Clarke, Data of Geochemistry (Geological Survey, Washington 1908) p. 223.

[3] Moissan, *Compt. rend.* **138** (1904), 243.

[4] Der Gewichtsverlust von Pt findet nur bei Gegenwart von O_2 statt (wie auch bei der Zerstäubung beim elektrischen Glühen), also in Form eines Oxyds; in reinem N_2 konnte ich auch bei 1400° keine Gewichtsabnahme bemerken. Je nach dem O_2-Gehalt der Atmosphären werden also die Gewichtsverluste von Tiegeln schwanken, was die Diskrepanz zwischen den Angaben verschiedener Autoren erklärt.

[5] Mulert, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 198.

$$Si_{Gas} + 2CO_2 = SiO_2 + 2CO + 59 + 44 + 2T,$$

$$\frac{\log p_{Si} \cdot p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2} = 3 \log p_{Si} = -\frac{100000 + 2T}{4.57\,T} + 1.75 \log T + 3 + 2 \cdot 3.2 - 2 \cdot 3.5 \text{ usw.}$$

woraus sich dann für $T = 1590^0$ und $p_{CO} = 1$ Atm. die Zeile 3 der Tabelle 5 erwähnten Drucke ergeben. Diese sind durchweg etwa 5 mal kleiner als die bei der Reduktion mit H_2 und bei höheratomigem Si auch kleiner als die Dampfdrucke. In der Tat ergaben auch Versuche, wobei in ähnlicher Weise wie bei H_2 mit Kühlkapillare 3 l CO ein auf 1350° erhitztes Quarzrohr durchströmten sehr geringe Mengen SiO_2-Sublimat, die sich gerade noch durch Abkratzen nachweisen ließen.

§ 13. Für C gelten die Gleichungen:

$$Si + 2CO = SiO_2 + 2C + 143 + 44 + 2T \text{ usw.}$$

Es liegen hier also vollständige heterogene Gleichgewichte vor, bei welchen jeder T ein bestimmtes Produkt $p_{Si} \cdot p_{CO}^2$, $p_{Si_2} \cdot p_{CO}^4$ usw. entspricht. Eine Bildung von CSi ist dabei ziemlich bedeutungslos, da dessen Verbindungswärme aus den festen Komponenten nach MIXTER[1] nur 2000 cal, also sehr wenig, beträgt und daher die π_{Si} über Si und CSi fast gleich sind. Berechnet man wiederum für verschiedene Molekulargewichte die Gleichgewichtskonstanten K und p_{Si}, so erhält man Tabelle 6:

Tabelle 6.

T	Atomzahl im Si-Molekül			
	1		4	
	K	p_{Si}	K	p_{Si}
1200	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-33}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
1400	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-17}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
1600	6.4	1.8	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.43

Die unter Annahme äquivalenter Si- und CO-Mengen berechneten Partialdrucke des Si-Dampfes sind unter allen Umständen größer als die Dampfdrucke π_{Si} über festem Si. Hat man also C mit SiO_2 im geschlossenen Raum, so schlägt sich solange Si nieder, bis der stark wirkende CO-Überschuß die weitere Reduktion hindert. Entfernt man das CO durch ein indifferentes Gas oder Abpumpen, so bekommt man wie beim strömenden H_2 höchstens etwas kleinere

[1] MIXTER, *Am. Journ. Sci. (Silliman)* [4] **24** (1907), 138.

p_{Si} als über festem Si. Jedenfalls ist die Reduktionswirkung recht energisch und läßt sich auch leicht nachweisen. An ein Quarzkölbchen von ca. 1×4 cm wurde nach Füllung mit einem Gemische von feinst geschlämmtem SiO_2 und Achesongraphit eine Quarzkapillare geschmolzen und an eine Gaedequecksilberpumpe angeschlossen. Nachdem unter fortwährendem Pumpen, wobei sich merkliche Gasmengen entwickelten, 2 Stunden auf 1250° erhitzt war, fand sich in der Kapillare ein braunes, in verdünnter NaHO mit Gasentwickelung lösliches Si-Sublimat. Trotz der zu erwartenden Reaktionsträgheit der Kohle und des bloß mechanischen Gemisches war also das SiO_2 reduziert.

Zusammenfassung.

1. Es wurde für die Reaktion: $SiH_4 = Si + 2H_2$ das Gleichgewicht bestimmt und die Wärmetönung bei konstantem Druck zu 8700 cal berechnet (§ 5).

2. Es wurden die Konzentrationen des Si-Dampfes über kristallisiertem Si bei 1205—1315° bestimmt und die innere Verdampfungswärme zu 44000 cal berechnet (§ 7).

3. Die Reduktion des SiO_2 zu Si mittels H_2 wurde theoretisch und experimentell nachgewiesen (§ 10) und die Sublimation von SiO_2 bei relativ niedrigen Temperaturen erklärt.

4. Das gleiche geschah für die Reduktion mit CO und C (§ 13).

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1912.

Über die Natur der Pseudolösungen.

Von

B. Kuriloff.

In einer Abhandlung „Über den Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern“[1] habe ich bewiesen, daß wir den Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern in solchen Gebieten suchen müssen, wo möglichst komplexe und verschiedenartige Molekülgattungen auftreten. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Systemen aus $ZnCl_2$, NH_3 und H_2O haben das erste Beispiel solcher Übergänge geliefert.[2] Die Versuche von W. Zubkowskaja,[3] S. Tshumanoff,[4] Stassewitz[5] haben dasselbe Bild der Gleichgewichtsverhältnisse für andere Zn-Salze ($ZnSO_4$, $Zn[NO_3]_2$) gegeben (vgl. Seventh, Internat. Kongreß, Sekt. X, B. Kuriloff, Neue Tatsachen zur Hypothese der kontinuierlich. chem. Kette“).

Es sind die für oben erwähnte Fälle zwei Gebiete der Gleichgewichtsverhältnisse zu unterscheiden: 1. das Gebiet der zunehmenden und 2. das Gebiet des abnehmenden Niederschlages. Im ersten Gebiete stellt die flüssige Phase eine wahre Lösung dar, die Konzentrationen der reagierenden Molekülarten entsprechen den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes, d. h. die flüssige Phase besteht aus Molekeln event. Ionen. Im zweiten Gebiete aber stellt die flüssige Phase eine Pseudolösung dar; das Massenwirkungsgesetz findet keine Anwendung, d. h. die flüssige Phase besteht aus Mizellen. Der Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern ist nichts anderes als eine Änderung des Dispersitätsgrades: mit der Änderung der Konzentration ändert sich die Größe der Partikeln in der flüssigen Phase: von Molekeln event. Ionen gehen wir zu Mizellen über. Eine wahre Lösung steht im Gleichgewichte mit dem Boden-

[1] *Z. f. Elektrochem.* **12**, 209.

[2] B. Kuriloff, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **1906**; Atti d. VI. Congresso 230, Sitz. 2. Mai 1906.

[3] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 989.

[4] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **40** (1908), 476.

[5] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **43** (1911), 354.

körper des Gebietes des zunehmenden Niederschlages, eine Pseudolösung gehört dem Gebiete des abnehmenden Niederschlages an.

Die oben erwähnten Versuche haben weiter gezeigt, daß die Bodenkörper der beiden Gebiete Additionsprodukte sind, d. h. Gebilde, die durch Anlagerung von Molekeln entstehen. Im Gebiete des zunehmenden Niederschlages haben solche Additionsprodukte eine konstante Zusammensetzung: $ZnCl_2.3Zn(OH)_2$, $ZnSO_4.3Zn(OH)_2$, der Änderung der Konzentrationen in der flüssigen Phase ungeachtet; im Gebiete des abnehmenden Niederschlags hat der Bodenkörper eine variable Zusammensetzung: mit der Änderung der Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen in der flüssigen Phase ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Was nun die Additionsprodukte anbelangt, so bin ich vor einigen Jahren bemüht gewesen, eine passende Klassifikation solcher Gebilde auszuarbeiten.[1] Eine eigentliche chemische Verbindung ist durch eine große Zahl von Eigenschaften charakterisiert; aber diese lassen sich auf wenige Typen zurückführen. Eine Reihe von Eigenschaften wird durch das Gesetz der konstanten chemischen Proportionen bedingt, andere durch die Wertigkeit der Elemente; ferner gibt es Eigenschaften, die im Massenwirkungsgesetz begründet sind (konstante Dissoziationsspannung, bestimmte Löslichkeit u. dgl.); endlich stellt auch das Phasengesetz nichts anderes dar, als eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften, welche bei den Reaktionen in inhomogener Phase auftreten.

Eine typische chemische Verbindung hat die Eigenschaften aller vier Klassen, die Additionsprodukte brauchen aber nicht alle vier Grundeigenschaften aufzuweisen. Vom Standpunkte meiner Betrachtungen aus bedeutet das nichts anderes, als daß die Intensität der Eigenschaften der Änderung unterworfen ist, so daß in extremen Fällen die Intensität einer oder mehrerer Eigenschaften gleich Null wird. Nach solcher Abstufung der Eigenschaften ergeben sich bei der Klassifizierung der Additionsprodukte folgende Möglichkeiten:

[1] B. Kurilоff, Sur la théorie des ammoniakates en rélation avec le problème chimique générale, *Ann. chim. phys.* (1906), 8 série **8**, 518 (Russisch-Jekaterinoslaw 1905). Über die Abstufung der Intensität der Eigenschaften von chemischen Verbindungen und Additionsprodukten, *Chem.-Ztg.* **1911**, 110, ausführlich: *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **40**, 472; **44**, 1; Berichte der Warschauer Universität **1911**: Prinzip der Intensität der Eigenschaften (Evolutionsprinzip in der Chemie).

Eigenschaften:	*a*	*b*	*c*	*d*
Gruppe I	×	×	×	×
„ II	○	×	×	×
„ III	○	○	×	×
„ IV	○	○	○	×
„ V	○	○	○	○

Das Zeichen ○ bedeutet, daß die Intensität der in der ersten Reihe darüber stehenden Klasse von Eigenschaften gleich Null geworden ist, das Zeichen × bedeutet, daß die entsprechende Klasse der Eigenschaften für das Additionsprodukt einen bestimmten Wert hat.

Von diesem Gesichtspunkt aus gehört der Bodenkörper im oben erwähnten Falle des Gebietes des zunehmenden Niederschlages den ersten zwei Gruppen meiner Klassifikation. Es lag nahe zn schließen, daß der Bodenkörper des Gebietes des abnehmenden Niederschlages gleichfalls den Additionsprodukten angehört, und zwar derjenigen Gruppe, für welche die Intensität der durch das Massenwirkungsgesetz (*c*-Tabelle) und die Phasenregel (*d*-Tabelle) bedingten Eigenschaften gleich Null wird. Diese Gruppe der Additionsprodukte weist noch eine andere Eigentümlichkeit auf: es zeigt nämlich ein solches Gebilde eine Änderung der Zusammensetzung mit der Zeit (V-Gruppe des Systems). Letztere Schlußfolgerungen wären nun aber von großer Bedeutung: sie geben die einfachste Definition für die Natur des kolloiden Zustandes: Pseudolösung oder Hydrosol wäre dann nichts anderes als eine flüssige, makroskopisch homogene Phase bei Anwesenheit von Additionsprodukten der V-Gruppe des Systems und umgekehrt: im Falle der Bildung von Additionsprodukten der V-Gruppe müssen wir das Erscheinen einer Pseudolösung erwarten.

Diesen Schlußfolgerungen standen bis jetzt die herrschenden Vorstellungen über die Struktur der Hydrogele entgegen. Autoritäten wie Bütschli und van Bemmelen zufolge weisen die Hydrogele eine „wabige“ Struktur auf. Die Annahme solcher morphologischen „Wabenstrukturen“ schließt die Möglichkeit aus, die Hydrogele als chemische Verbindungen event. Additionsprodukte zu betrachten. Ein solcher prinzipieller Unterschied ist aber nach den sorgfältigen Untersuchungen von Bachmann nicht mehr durchführbar. Diesem Forscher zufolge[1] hat „die Gallertstruktur ein körniges Aussehen“.

[1] W. Bachmann, *Z. anorg. Chem.* **73**, (1911), 125.

Damit fällt auch der Einwand, der gegen die Annahme erhoben werden konnte, daß die Hydrogele nichts anderes sind als Additionsprodukte der V-Gruppe des oben erwähnten Systems.

Die Koagulation der Pseudolösung soll diesen Ansichten nach nicht anders verlaufen wie ein Übergang von kolloidalen zu kristallinischen Körpern bei stetiger Konzentrationsänderung des Elektrolyts; d. h. wir müssen hier zwei Gebiete unterscheiden: 1. Gebiet des zunehmenden Niederschlages (Gebiet der Pseudolösungen) und 2. Gebiet des abnehmenden Niederschlages (Gebiet der wahren Lösung).

Folgende Versuche, die ich mit Eisenoxydhydrosol und Salzsäure durchgeführt, schienen mir die letzten Ansichten zu bestätigen.

Es wurde Eisenoxydhydrosol durch zweimonatliche Dialyse mit destilliertem Wasser einer 10%igen Eisenchloridlösung gewonnen. Der Dialysator bestand aus Schweinsblase, die von Fett durch Kochen mit Wasser, Waschen mit Alkohol und nochmaligem Kochen mit Wasser befreit wurde. Die Pseudolösung im Dialysator erwarb mit der Zeit eine dunklere Farbe, wurde fast undurchsichtig und gab zuletzt eine leichte Trübung mit $AgNO_3$, aber keine Reaktion auf Eisen mit Kaliumrhodanat und Ferrocyankalium. Die Analyse des Hydrosols gab für ein Liter:

$Fe_2O_3 = 3.0820$ g	$Fe_2(OH)_6 = 0.01839$ g-Mol.
Cl (nach Carius) $= 0.1876$ g	$Fe_2Cl_6 = 0.00088$ „

Die Zusammensetzung der Pseudolösung entspricht etwa Fe_2Cl_6, $21\,Fe_2(OH)_6$. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt 25.10^{-5} (Leitfähigkeit des benutzten Wassers 7.3×10^{-6}) die ultramikroskopische Beobachtung zeigt einen deutlichen matten Lichtkegel (Spaltultramikroskop von Zeiss mit Bogenlicht). Die Pseudolösung scheint wegen der starken Opaleszenz ganz trübe zu sein, dünne (1—2 cm) Schichten sind vollständig durchsichtig („Portwein“-Farbe). Auf Lackmuspapier neutral reagierend.

Der Übergang von Pseudolösung (event. von Kolloid) zu wahrer Lösung (event. Kristalloid) wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Eisenoxydhydrosol realisiert. Durch fortdauernden Salzsäurezusatz zu einer gegebenen Eisenoxydhydrosolmenge läßt sich eine kontinuierliche Änderung in der Färbung von rötlichgelb bis grün beobachten. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung wurden folgende Tatsachen festgestellt:

Nach 24 Stunden verschwand die Trübung von selbst in den Proben 5, 6, 7; die Trübung der Proben 1, 2, 3 und 4 verschwindet beim Erhitzen der Gemische.

Nr.	Anzahl v. Kubikzentimeter der zugefügten Salzsäure (spez. Gew. 1.155 zu 1 ccm der Pseudolösung). Volum des Gemisches wurde bis 10 ccm mit Wasser verdünnt	Makroskopische Beobachtung	Ultramikroskopisches Bild sofort nach der Bereitung der Gemische
1	0.1	trübe, rötlichgelb	deutlicher Lichtkegel, wenige Submikronen mit Brownschen Bewegungen
2	0.25	do.	do.
3	0.5	noch trüber (Niederschlag)	deutlicher, bläulicher Lichtkegel, aufleucht. Teilchen mit Ringen
4	1.0	die Trübung wird weniger ausgeprägt	Submikronen fast nicht vorhanden, aufleucht. Teilchen erfüllen das Gesichtsfeld
5	2.0	do.	keine Submikronen
6	3.0	Pseudolösung wird allmählich durchsichtiger	do.
7	4.0	do.	do.
8	9.0	d. Trübung verschwind. Farbe — grün	optisches Vakuum

Diese Versuche beweisen, daß die Menge des Niederschlages mit der Zunahme der Salzsäure zunimmt, dann ein Maximum erreicht und schließlich der Niederschlag im Überschuß des Reaktivs sich löst. Wir haben also das gewöhnliche Bild des Überganges: das Gebiet des zunehmenden Niederschlages entspricht der Pseudolösung, das Gebiet des abnehmenden Niederschlages gehört der wahren Lösung an; letztere Schlußfolgerung ist durch ultramikroskopische Beobachtung bestätigt. Pseudolösungen sind rötlichgelbe, wahre Lösungen sind grünlich.

Die folgenden Versuche beweisen, daß die Menge des Niederschlages in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure bedeutenden Änderungen unterworfen ist.

Es wurden zu 25 ccm Eisenoxydhydrosol resp. 5.10, 25 und

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 24 Stunden
1	Trübung, sedimentiert langsam, rötlichgelb	Trübung
2	do.	Niederschlagsfarbe rötlichbraun
3	Rötlichgelb, sedimentiert schneller	do.
4	Sedimentiert schneller, grün	Niederschlag verschwunden, Lösung grün

50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.15) zugefügt, und diese 4 Gemische in den Meßkolben mit Wasser bis auf 250 ccm verdünnt.

Sofort nach der Bereitung der Lösungen wurde die Menge des Eisenoxyds in den Lösungen durch Titration mit verdünnter Lösung von $SnCl_2$ (1 ccm entspricht 0.00490 g Fe_2O_3) geprüft. Die Titration wurde möglichst sorgfältig ausgeführt; 10 ccm der Lösungen entsprach in Hundertstel Kubikzentimenter.

Nr. 1	2	3	4
42	27	30	40

Die gesamte Menge des Eisenoxydhydrosols entsprach $^{92}/_{100}$ ccm $SnCl_2$ für 10 ccm Lösung.

Die angegebenen Zahlen zeigen, daß die Menge des Niederschlages für Nr. 2 ein Maximum erreichte und daß dann weiter mit Zunahme der Konzentration der Salzsäure der Niederschlag wieder abnahm.

Dieselben Versuche zeigen wiederum, daß der Bodenkörper sowohl als flüssige Phase in allen Fällen sich mit der Zeit ändert. Folgende ultramikroskopische Beobachtungen bestätigen diese Schlußfolgerung.

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 6 Tagen
1	deutliche Lichtkegel (Submikronen)	dasselbe Bild
2	do.	dasselbe Bild und Ultramikronen (leuchtende Teilchen)
3	optisches Vakuum	optisches Vakuum

Die Änderung der Farbe bei dem Übergang von Pseudolösung zu wahrer Lösung läßt sich durch die Absorptionsmessungen verfolgen. Es wurden von mir Extinktionskoeffizienten (lg tg α_1 bis lg tg α_2) mit dem KÖNIGschen Spektralphotometer[1] für $d = 10$ mm, Beleuchtung Auerbrenner, Breite des Eintrittspaltes — 0.2 mm, $\lambda = 535\ \mu\mu$ bestimmt. Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate der Beobachtungen wieder; zu 10 ccm Eisenoxydhydrosol wurden 10.2 ccm Wasser resp. Salzsäure gegeben; die erste Spalte der Zusammenstellung gibt die Zahl g-Molen von Salzsäure in Liter und die letzte — die Werte der Extinktionskoeffizienten.

Die Extinktionskoeffizienten zeigen erstens, daß der Übergang von der Pseudo- zur wahren Lösung stark ausgeprägt ist, und

[1] Methode siehe: F. F. MARTENS und F. GRÜNBAUM, *Drude's Annal.* **12** (1903), 984.

Nr.		Nach der Bereitung	Nach 24 Stdn.	Nach 24 Tagen	Ext.-K.
1	Wasser	Trübung: Submikronen mit Brownscher Bewegung	Trübung	Trübung	0.94830
2	0.2061	klare Flüssigk., gelblichrot, Lichtkegel Amikronen	durchsichtig, gelblichrot (Farbe Portwein)	durchsichtig	0.78920
3	0.4107	do.	do.	do.	0.79002
4	1.021	Niederschlag	Niederschlag	Trübung verschwindet nicht bei Erwärmen	0.06044 mit Trübung
5	2.066	do.	Trübung	Trübung verschwindet beim Erwärmen, grüne Farbe	0.01615 nach Verschwind. d. Trübung
6	5.125	do.	grüne Flüssigk.	grüne Flüssigk.	0.00522
7	10.25	schnell verschwindender Niederschlag	do.	do.	0.01564

zweitens, daß bei derselben Konzentration von Fe_2O_3 die Extinktionskoeffizienten identisch sind, wenn es sich um Lösungen derselben Natur (Pseudo- event. wahre Lösungen) handelt.

Der Übergang von kolloidalen (resp. Pseudolösung) zu kristallinischen Körpern (resp. wahre Lösung) geschieht bei der stetigen Änderung der Konzentration der Salzsäure. Wir haben hier nichts anderes als die Bildung von Additionsprodukten der V. Gruppe meines Klassifikationssystems; die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert sich mit der Zeit.[1] Es ist von großem Wert, daß die Absorptionsmessungen die Möglichkeit geben, die Änderung der Teilchengröße in der flüssigen Phase der Pseudolösungen zu verfolgen.

Die folgende Tabelle stellt die Änderung der Werte der Extinktionskoeffizienten mit der Zeit dar:

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 23 Tagen
1	0.94830	0.65739
2	0.78920	0.57543
3	0.79002	0.37350

Die Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der Zeit wurde auch durch folgende Versuche kontrolliert:

[1] Vgl. Duclaux, *Ann. chim. phys.* **5** (1907), 31; *Compt. rend.* **143** (1906), 296; *Maltifano Revue Générale* **15** (1908), 617. — Dumanski, *Koll. Ztg.* **1** (1908), 281; 2 Suppl., Heft 1, XVIII, 1907.

Lösung: 10 ccm Eisenoxydhydrosol, 10.2 ccm HCl (0.2061 N).

Extinktionskoeffizienten:

Nach der Bereitung	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden
0.72462	0.72369	0.71759

Lösung: 10 ccm Eisenoxydhydrosol, 10 ccm HCl (0.2061 N).

Nach der Bereitung	Nach 4 Tagen
0.76857	0.74091

Wenn die Lösung bei der größeren Konzentration (0.4107 N) manchmal trübe wird, dann nimmt der Extinktionskoeffizient zu.

Die Änderung der Zusammensetzung der Niederschläge mit der Konzentration der zugefügten Salzsäure gibt folgende Tabelle an.

Nr.	Konzentration der Salzsäure (Molen pro Liter)	Nach der Bereitung	2 Stunden nach der Bereitung
1	0.817	Niederschläge von rötlichgelber Farbe	Trübung
2	1.021		Niederschlag von rötlichgelber Farbe. Lösung gelb, schwach rosa
3	1.652		do. do.
4	2.066		do. do.
5	3.417		Lösung nimmt eine grünliche Farbe an
6	5.125		Lösung grün, die Menge des Niederschlages bedeutend weniger als in anderen Fällen

In allen 6 Versuchen wurde auf 50 ccm Eisenoxydhydrosol 50 ccm der Salzsäure der angegebenen Konzentrationhin zugefügten. Die Niederschläge wurden abfiltriert; sie gingen durch die Poren der Filter ganz leicht hindurch und es konnte gezeigt werden, daß die Niederschläge in Wasser löslich sind.

Filtrat und Niederschläge wurden zusammengebracht und in Meßkolben bis auf 250 ccm verdünnt; nach 24 Stunden ergab sich:

Nr. 1 und 2: Trübung, rötlichgelbe Farbe, starke Opaleszenz.

Nr. 3, 4 und 5: Lösung gelblich, Maximum des Niederschlages N_3, die Menge des Niederschlages von N_3 bis N_5 nimmt ab.

Nr. 6: Lösung grün, die Menge des Niederschlages ist sehr klein, verschwindet nach 24 Stunden.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß der durchsichtigen Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen zur Bestimmung von Cl und Fe_2O_3 entnommen, und dann die gesamte Menge von Cl und Fe_2O_3 im Reste bestimmt wurde.

	Cl		Fe_2O_3	
Nr.	Flüssige Phase	Niederschlag	Flüssige Phase	Niederschlag
3	2.930 g	± 0.04 g	0.0255 g	0.1392 g
4	3.663 g	± 0.04 g	0.0380 g	0.1187 g
5	6.051 g	± 0.04 g	0.0590 g	0.0962 g

Zusammenfassung und allgemeine Schlußfolgerungen.

1. Systeme aus Eisenoxydhydrosol, Salzsäure und Wasser lassen den Übergang von kolloidalen (resp. Pseudolösungen) zu kristallinischen (resp. wahren) Lösungen verfolgen.

2. Dieser Übergang wird durch ein bestimmtes Maximum der Menge des Niederschlages und durch die Farbe der flüssigen Phasen gekennzeichnet.

3. Es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen diesem Übergange und dem Übergange in umgekehrter Richtung. Beide Erscheinungen werden durch die Konzentration der reagierenden Molekülgattungen bestimmt und die Bildung der Pseudolösungen ist mit der Bildung der Additionsprodukte verknüpft.

4. Faßt man im Sinne des § 2 die Bildung einer wahren Lösung als eine Zerstäubung der festen Phase der eigentlichen chemischen Verbindungen in Form von Molekeln resp. Ionen auf, so läßt sich auch die Bildung der Pseudolösung als eine Zerstäubung von Additionsprodukten verstehen.

5. Die Änderung der Teilchengröße in der Pseudolösung wurde durch spektrophotometrische Messungen verfolgt.

Warschau, Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität, Mai 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1912.

Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. II.

Von

Wilhelm Prandtl.

In meiner ersten Abhandlung über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten,[1] habe ich darauf hingewiesen, daß die Formeln derartiger Verbindungen viel einfacher werden, wenn man die experimentell wohl begründete Annahme macht, daß diese Verbindungen, soweit sie aus sauren Lösungen entstehen, Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ enthalten. Man erhält dann im allgemeinen Formeln, in denen 1 Mol. Hexavanadat mit 4 oder 6 Mol. Trimolybdat, Triwolframat, H_2SeO_3, SeO_2 bzw. Se_2O_4 oder Se_3O_6 verbunden erscheinen.

Miolati[2] und Rosenheim[3] nehmen an, daß sich die Heteropolysäuren von den einfachen Säuren in der Weise ableiten, daß z. B. in 1 Molekül H_3PO_4 oder H_7PO_6 die Sauerstoffatome durch Anionen wie MoO_4 oder Mo_2O_7 teilweise oder ganz ersetzt werden. Die bekannte 12-Molybdänsäurephosphorsäure wäre demnach zu formulieren als siebenbasische Säure $H_7P(Mo_2O_7)_6 . x H_2O$ und Rosenheim[4] hat in der Tat das Guanidiniumsalz $(CN_3H_5)_7H_7P(Mo_2O_7)_6 . 8H_2O$ erhalten. Nach der Ansicht von Miolati und von Rosenheim ist also die Basizität des Komplexes nur von der Natur des Zentralatoms abhängig. Indes läßt sich ihre Betrachtungsweise vielleicht auf solche Heteropolysäuren anwenden, die sich von einfach konstituierten Säuren wie H_3PO_4, H_6TeO_6 u. dgl. ableiten, deren Zentralatom auch das Zentralatom im Heteropolysalz bildet; Schwierigkeiten bereitet sie aber bei ihrer Anwendung auf solche Verbindungen, die sich von einem mehrkernigen Zentrum, wie der Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$, ableiten. Die Grenzzahlen für die angelagerten Atomgruppen müßten dann eigentlich höher sein als bei

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **73** (1912), 223–238.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **77** (1908), 417.

[3] *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 694; *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 248. 261; **70** (1911), 73. 418; **77** (1912), 239.

[4] *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 79.

Verbindungen mit einkernigem Zentrum, was aber nicht der Fall ist. Aber selbst bei Derivaten einfacher Säuren scheint die Miolati-Rosenheimsche Ansicht nicht allgemein anwendbar zu sein. Ich habe früher[1] in Gemeinschaft mit O. Rosenthal Verbindungen hergestellt wie

$Na_2SnO_3.4Na_3VO_4.48H_2O$ $\quad$ $Na_2SnO_3.4Na_3PO_4.48H_2O$
$Na_2SnO_3.6Na_3VO_4.80H_2O$ $\quad$ $Na_2SnO_3.6Na_3PO_4.72H_2O.$

Wenn diese Salze auch zum Unterschied von den meisten heteropolysauren in stark alkalischer Lösung entstehen, so ist dies doch kein Grund, sie von diesen auszuschließen. Ihre Basizität ist aber bedeutend höher als sie nach Miolati-Rosenheim sein dürfte; nach ihnen könnte man höchstens Verbindungen wie $Na_8Sn(PO_4)_4.xH_2O$ oder $Na_{14}Sn(PO_4)_6.yH_2O$ erwarten; eigentlich sollten sie sich aber von der Säure H_8SnO_6 ableiten lassen.

Die heteropolysauren Salze erleiden beim Lösen in Wasser meist weitgehende Veränderungen; elektrolytische Dissoziation, hydrolytische Spaltung, Bildung von Kolloiden treten oft nebeneinander auf, jede dieser Erscheinungen in unbekanntem Grade, so daß physikalisch-chemische Methoden, Bestimmung des Leitvermögens oder Neutralisationskurven entweder versagen oder kein eindeutiges Resultat liefern. Das von Rosenheim dargestellte, oben erwähnte Guanidiniumsalz der 12-Molybdänsäurephosphorsäure, dem er die Formel

$$(CN_3H_5)_7H_7[P(Mo_2O_7)_6].8H_2O$$

zuschreibt, weil es nach Messungen des äquivalenten Leitvermögens sich wie ein neutrales Salz verhält, läßt sich auch formulieren als

$$(CN_3H_5)_3H_3PO_4.4(CN_3H_5)H_2Mo_3O_{10}.6H_2O,$$

also als Verbindung von 1 Mol. Guanidiniumphosphat mit 4 Molekülen Guanidiniumtrimolybdat. Letztere Formel steht mit der Bildung der Verbindung aus dem 3-Guanidinium-12-Molybdänsäurephosphat $(CN_3H_5)_3H_3PO_4.4Mo_3O_9.12H_2O$ oder $(CN_3H_5)_3H_3PO_4.4H_2Mo_3O_{10}.8H_2O$ durch Anlagerung von 4 Molekülen Guanidin in Einklang und auch ein so konstituiertes Salz muß sich in Lösung wie ein Neutralsalz verhalten; denn die am Molybdänsäurerest sitzenden H-Atome sind sicherlich so gut wie gar nicht dissoziiert. Die Tatsache, daß ein komplexes 12-Molybdänsäurephosphatanion sieben Hydroxylionen gegenüber beständig ist, durch mehr aber

[1] *Ber.* **40** (1907), 2125.

gespalten wird, läßt sich auch dadurch erklären, daß nach Bindung von 3OH′ durch das Phosphatanion, die vier Trimolybdatmoleküle ohne zu zerfallen höchstens noch 4OH′ aufnehmen können, durch mehr aber gespalten werden.

Auch Untersuchungen über die Wasserdampftension oder den Wasserverlust heteropolysaurer Verbindungen bei steigender Temperatur liefern keine eindeutigen Aufschlüsse. Man betrachtet gewöhnlich das fester gebundene Wasser, das erst bei erheblich gesteigerter Temperatur entweicht, als sog. Konstitutionswasser, das locker gebundene als sog. Kristallwasser. Andererseits ist es aber bekannt, daß viele Metallhydroxyde und Säurehydrate ihr Konstitutionswasser teilweise oder ganz schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja sogar unter Wasser verlieren, während Kristallwasser oft selbst bei Temperaturen über 100° noch eine sehr geringe Dampftension zeigt. Es ist nun gar nicht ausgeschlossen, daß eine hochkomplexe Verbindung neben Bestandteilen mit festgebundenem Kristallwasser solche mit locker gebundenem Konstitutionswasser enthält. Dann ist es aber mehr oder weniger der Willkür des Beobachters anheimgestellt, wie er seine Beobachtungen über den Wasserverlust einer Substanz deuten will.

Schließlich könnte man gegen die Auffassung von Miolati-Rosenheim noch folgendes einwenden. Wenn durch Zwischenlagerung von 4 oder 6 sauren Komplexen wie MoO_4, Mo_2O_7 usw. an Stelle der Sauerstoffatome die H-Atome vom Zentralatom weiter abgedrängt werden, so müßten sie eigentlich eine größere Beweglichkeit erhalten; die komplexe Säure müßte stärker sein als die einfache Säure des Zentralatoms; dies scheint aber nicht der Fall zu sein.

Ich habe alle diese Bedenken vorgebracht, nicht um die Auffassung Miolati-Rosenheim, die ja vorläufig nur eine Arbeitshypothese darstellt, ernsthaft zu bekämpfen, sondern nur um zu zeigen, daß uns zurzeit noch Methoden fehlen, die Konstitution hochmolekularer komplexer Verbindungen zwingend zu beweisen. Gewiß scheint nur zu sein, daß die heteropolysauren Salze in ihrer Struktur Gesetzmäßigkeiten zeigen, die mit den Erwartungen der Wernerschen Theorie im Einklang stehen, aber über die Einzelheiten läßt sich noch streiten. Die Anschauung, welche ich in den Formeln meiner ersten Abhandlung und auch in dieser zum Ausdruck bringen möchte, weicht von der Miolatis und Rosenheims im Grunde genommen nur darin ab, daß sich bei mir an der Salzbildung nicht

nur die Zentralsäure beteiligt, sondern unter Umständen und bis zu einem gewissen Grade auch die koordinierten Säuremoleküle. Über die Art der Bindung der letzteren an das Zentralatom- oder Zentralmolekül sollen meine Formeln nichts Bestimmtes aussagen, weil dies eben zurzeit noch nicht möglich ist.

Verbindungen, welche Vanadinsäure und Molybdänsäure enthalten.

I. Allgemeiner Teil.

Über die Verbindungen, welche Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander enthalten, liegen schon viele und umfangreiche Untersuchungen vor. C. Friedheim hat sich und seine Schüler durch lange Jahre hindurch mit ihrem Studium beschäftigt. Eine Aufzählung aller einschlägigen Arbeiten glaube ich an dieser Stelle unterlassen zu können, da ich bereits in der 7. Auflage von Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie in Gemeinschaft mit C. Friedheim eine vollständige Übersicht über alle bisher beschriebenen Vanadinmolybdänverbindungen gegeben habe. Auf Grund seiner Untersuchungen ist Friedheim zu der Überzeugung gelangt, daß die Vanadinmolybdate und andere derartige Verbindungen nicht als Salze „komplexer" Vanadinmolybdänsäuren zu betrachten sind, sondern als „Doppelsalze" von Vanadaten und Molybdaten;[1] aber den weiteren Schritt zu einer einheitlichen Auffassung aller dieser Verbindungen hat er nicht mehr getan. Wie schon eingangs erwähnt, veranlaßten mich die Ergebnisse meiner Untersuchungen über Vanadinsäureselenigsäureverbindungen zu dem Schlusse, daß wie in diesen so auch in den Vanadinsäuremolybdänsäureverbindungen Hexavanadinsäure enthalten sein müsse, wenn dies jeweils nach der Bildungsweise einer Verbindung überhaupt möglich ist. Die Umformung der alten empirischen Formeln in Hexavanadatformeln ergab dann auch das überraschende Resultat, daß die meisten und gerade die am besten charakterisierten Verbindungen sich als Additionsprodukte von 4 oder 6 Molekülen Molybdat an 1 Molekül Hexavanadat darstellten. Eine nicht unerhebliche Anzahl der früher beschriebenen Vanadinmolybdänverbindungen ließ sich aber nicht ungezwungen umformulieren oder lieferte Formeln mit ganz unwahrscheinlichen Zahlenverhältnissen. Es handelte sich deshalb darum, experimentell festzustellen, ob meine neue Formulierung wirklich zulässig ist, und,

[1] Vgl. z. B. von Euler-Chelpin, Inaug.-Diss., Berlin 1895, S. 25 ff.

wenn ja, ob die ihr widerstrebenden Stoffe wirklich als chemische Individuen betrachtet werden können.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß Vanadinsäuremolybdänsäureverbindungen sich bilden, wenn Paramolybdate und Metavanadate zusammentreffen, ferner bei der Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf Vanadate einerseits und von Vanadinpentoxyd auf Molybdate andererseits. In den beiden letzten Fällen entzieht das zugesetzte Oxyd dem Salz zunächst Basis, es bilden sich saure Salze der beiden Säuren, die sich dann in bestimmten Verhältnissen miteinander vereinigen. Entsprechen diese Bildungsweisen schon völlig denen der Vanadinsäureselenigsäureverbindungen, so war auch zu erwarten, daß sich Vanadinmolybdänverbindungen bilden, wenn man Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd in bestimmtem Verhältnis in Alkalilaugen löst und die Lösung mit einer geeigneten, nicht zur Komplexbildung neigenden Säure z. B. mit Essigsäure oder Salpetersäure ansäuert. Es müssen sich dann zunächst wieder saure Salze der beiden Säuren bilden und, wenn die Vanadinmolybdate wirklich Verbindungen von sauren Vanadaten mit sauren Molybdaten darstellen, müssen dieselben Verbindungen entstehen wie auf den anderen Wegen. Diese Erwartung ist eingetroffen, und wir haben von dieser Darstellungsmethode häufig Gebrauch gemacht. Sie hat vor dem Kochen von Vanadatlösungen mit Molybdäntrioxyd oder von Molybdatlösung mit Vanadinpentoxyd den Vorteil, daß nicht schon von vornherein in Gestalt des zugesetzten Oxyds ein schwerlöslicher Stoff in das System gelangt, der sich möglicherweise mit schwerlöslichen Reaktionsprodukten vermischt.

Um den Verlauf der eintretenden Reaktionen besser verstehen zu können, mußten wir uns erst darüber klar werden, wie sich eine neutrale oder alkalische Lösung von Alkalivanadat und Alkalimolybdat, jede für sich allein, gegen Essigsäure verhält. Das Verhalten von farblosen Vanadatlösungen gegen Essigsäure war uns aus der Literatur und aus eigenen früheren Beobachtungen schon bekannt: sie färben sich beim Zusatz von Essigsäure gelbrot und liefern mehr oder weniger saure Salze der Hexavanadinsäure, meist $Me^{I}_{3}HV_{6}O_{17}.xH_{2}O$.[1] Über das Verhalten von alkalischen oder neutralen Alkalimolybdatlösungen gegen Mineralsäuren finden sich in der Literatur verschiedene Angaben, das Verhalten gegen Essigsäure scheint noch nicht untersucht worden zu sein; jedenfalls sahen wir uns veranlaßt, uns eigene Erfahrungen hierüber zu erwerben.

[1] Vgl. *Z. anorg. Chem.* **73** (1912), 223.

1. Versuch. Eine heiße ammoniakalische Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle hatten folgende Zusammensetzung:

	Molekulares Verhältnis		Gef. in %		Berechnet für $3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O$	Berechnet für $(NH_4)_5HMo_6O_{21}.3H_2O$
MoO_3	2.33 (7)	oder 6.00	81.31	81.46	81.52	81.70
$(NH_4)_2O$	1.00 (3)	2.58	12.70	12.63	12.65	12.33
H_2O (Diff.)	1.36 (4)	3.51	5.95		5.83	5.97

2. Versuch. Eine heiß gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat wurde mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt. Beim Erkalten schied sich in reichlicher Menge ein kristallinisches Pulver ab, das abgesaugt und auf Ton über Ätzkali getrocknet wurde. Der Versuch wurde zweimal ausgeführt (2a und 2b).

	2a Gef. in %		2a Molekular. Verhältnis			2b Gef. in %		2b Molekular. Verhältnis		
MoO_3	83.48	83.36	3.91	oder 7.00	oder 6.00	82.93	82.91	3.92	oder 7.00	oder 6.00
$(NH_4)_2O$	7.78	7.67	1.00	1.79	1.53	7.67	7.63	1.00	1.78	1.53
H_2O (Diff.)	8.86		3.32	5.94	5.09	9.43		3.57	6.36	5.45

3. Versuch. Eine etwa 20 %ige Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat wurde bei Zimmertemperatur solange mit Eisessig versetzt, bis die Ausscheidung eines weißen kristallinischen Pulvers eintrat. Bei längerem Stehen der Mischung schieden sich reichliche Mengen farbloser, glänzender, anscheinend rhombischer Kristalle (rechteckig begrenzte Tafeln) ab. Sie wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet (3a). Aus der Mutterlauge schied sich beim Eindunsten ein dichter weißer Niederschlag aus, der aus mikroskopischen doppelbrechenden Nädelchen bestand (3b).

	3a Gef. in %	3a Molekular. Verhältnis			3b Gef. in %	3b Molekular. Verhältnis	
MoO_3	85.55	4.05	oder 7.00	oder 6.00	75.25	4.07	oder 6.00
$(NH_4)_2O$	7.64	1.00	1.73	1.48	6.70	1.00	1.48
H_2O	6.81	2.58	4.45	3.82	18.05	7.80	11.50

Im ersten Versuch wurde also aus schwach essigsaurer Lösung das gewöhnliche, sog. Ammoniumparamolybdat erhalten, dessen prozentische Zusammensetzung bekanntlich die Wahl zwischen den Formeln

$$3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O \quad \text{und} \quad 5(NH_4)_2O.12MoO_3.7H_2O$$

$$\text{bzw.} \quad (NH_4)_5HMo_6O_{21}.3H_2O$$

freiläßt. Unsere Analysen stimmen offenbar besser auf die Formel $3(NH_4)_2.7MoO_3.4H_2O$. In den Versuchen 2 und 3 wurden infolge des reichlichen Essigsäurezusatzes stärker saure Salze erhalten, deren Zusammensetzung sich am besten durch Formeln mit $6MoO_3$-Gruppen wiedergeben läßt:

$$(NH_4)_3H_3Mo_6O_{21}.2,\ 4 \text{ oder } 10H_2O.$$

Auf die umfangreiche und widerspruchsvolle Literatur der Molybdate können wir hier nicht näher eingehen. Aus den oben angeführten Versuchen und vor allem aus dem Verhalten der Alkalimolybdate gegen Vanadate (s. unten) haben wir uns folgende Ansicht gebildet: das Ammoniumparamolybdat $3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O$ stellt eine Verbindung von einem Molekül Diammoniumtrimolybdat mit 4 Molekülen Ammoniumhydromonomolybdat dar,

$$(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.4NH_4HMoO_4.$$

Läßt man steigende Mengen von Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure) darauf einwirken, so wird den Monomolybdatmolekülen Ammoniak entzogen, sie lösen sich ab und polymerisieren sich selbst zu Trimolybdat, nach

$$3[(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.4NH_4HMoO_4] - 4NH_3 = 7(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.$$

Dem Diammoniumtrimolybdat kann noch weiter Basis entzogen werden; die in den Versuchen 2 und 3 erhaltenen Salze sind z. B. ein äquimolekulares Gemenge oder eine Verbindung von

$$(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} + (NH_4)H_5Mo_3O_{12} + xH_2O.$$

Einige unserer Beobachtungen lassen aber auch den Schluß zu, daß 2 Moleküle so stark saurer Trimolybdate unter Wasseraustritt sich zu einem Molekül Hexamolybdat vereinigen:

$$(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} + (NH_4)H_5Mo_3O_{11} = (NH_4)_3HMo_6O_{20} + 4H_2O.$$

Wir möchten nicht unterlassen auf die Ähnlichkeit der Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ mit der Hexamolybdänsäure $H_4Mo_6O_{20}$ hinzuweisen. Was die Basizität der Trimolybdänsäure betrifft, so scheinen nur zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar zu sein, während die übrigen in Form von Wasser leicht abgespalten werden. Mehr als zwei Hydroxylionen spalten anscheinend den Trimolybdatkomplex in kleinere Bestandteile: $Me_2H_4Mo_3O_{12} + MeOH = 3MeHMoO_4 + H_2O$.

Wie schon erwähnt, hat bereits Friedheim erkannt, daß die vanadinmolybdänsauren Salze als Verbindungen von Molybdaten und Vanadaten zu betrachten sind. Er hat auch schon darauf hinge-

wiesen, daß man deutlich zwei Klassen von derartigen Verbindungen unterscheiden kann: rein weiße oder nur schwach gelblich gefärbte, meist in Nadeln kristallisierende, leichtlösliche Salze vom Typus $3Me^{I}_{2}O.2V_2O_5.4MoO_3$, und intensiv gelbgefärbte, in Wasser schwerer lösliche Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $5Me^{I}_{2}O.2V_2O_5.12MoO_3$. Erstere betrachtete FRIEDHEIM als Doppelsalze von Divanadat und Dimolybdat

$$3Me^{I}_{2}O.2V_2O_5.4MoO_3 = Me^{I}_{2}O.2V_2O_5 + 2(Me^{I}_{2}O.2MoO_3),$$

letztere als Doppelsalze von Divanadat mit Trimolybdat

$$5Me^{I}_{2}O.2V_2O_5.12MoO_3 = Me^{I}_{2}O.2V_2O_5 + 4(Me^{I}_{2}O.3MoO_3).$$

Betrachtet man mit DÜLLBERG die sauren Vanadate als Salze der Hexavanadinsäure, so erhält man als allgemeine Formel für die weißen leichtlöslichen Salze

$$4\,{}^1/_2\,Me^{I}_{2}O.3V_2O_5.6MoO_3.xH_2O \quad \text{oder}$$
$$Me^{I}_{3}HV_6O_{17}.6Me^{I}HMoO_4.(x-3\,{}^1/_2)H_2O,$$

für die gelben schwerer löslichen

$$7\,{}^1/_2\,Me^{I}_{2}O.3V_2O_5.18MoO_3.xH_2O \quad \text{oder}$$
$$Me^{I}_{3}HV_6O_{17}.6Me^{I}_{2}H_4Mo_3O_{12}.(x-12\,{}^1/_2)H_2O.$$

Nach dem Ergebnis der vorliegenden Untersuchung lassen sich alle gut charakterisierten Vanadinmolybdänsäureverbindungen als Vereinigungen von Hexavanadat entweder mit saurem Monomolybdat oder mit Trimolybdat betrachten, und zwar scheint 1 Molekül Hexavanadat wie bei den Verbindungen mit seleniger Säure meist 4 oder 6 Moleküle des Addenden anzulagern. Nach unseren Beobachtungen werden im allgemeinen 6 Moleküle Trimolybdat angelagert, während die Zahl der koordinierten Monomolybdatmoleküle anscheinend zwischen 4 und 6 schwanken kann. Ein Hexavanadatmolekül kann aber offenbar auch Monomolybdat- und Trimolybdatmoleküle gleichzeitig anlagern; es entstehen dann Verbindungen, in denen das molekulare Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ Werte annimmt, die zwischen den Verhältnissen 3 : 6 und 3 : 18 liegen. Derartige Verbindungen sind nicht nur unter den in der Literatur beschriebenen vorhanden, sondern auch von uns oft beobachtet worden. Wiederholt haben wir Verbindungen erhalten, die z. B. V_2O_5 und MoO_3 im Verhältnis 3:8 oder 3:10 enthielten; die Entscheidung, ob es sich hier um eine Verbindung $Me^{I}_{3}HV_6O_{17}.8$ bzw. $10MeHMoO_4.xH_2O$ handelt oder um die Verbindungen

$$Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot\begin{cases}2\,Me^{I}HMoO_4\\2\,Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12}\end{cases}\cdot x\,H_2O \text{ bzw.}$$

$$Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot\begin{cases}4\,Me^{I}HMoO_4\\2\,Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12}\end{cases}\cdot x\,H_2O$$

läßt sich aus der Verhältniszahl für die Basis Me_2O treffen. Denn

die Verbindung	enthält
$Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot 8\,Me^{I}HMoO_4$	$3\,V_2O_5 + 8\,MoO_3 + 5\,^1/_2\,Me^{I}_2O$
$Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot\begin{cases}2\,Me^{I}HMoO_4\\2\,Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12}\end{cases}$	$3\,V_2O_5 + 8\,MoO_3 + 4\,^1/_2\,Me^{I}_2O$
$Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot 10\,Me^{I}HMoO_4$	$3\,V_2O_5 + 10\,MoO_3 + 6\,^1/_2\,Me^{I}_2O$
$Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot\begin{cases}4\,Me^{I}HMoO_4\\2\,Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12}\end{cases}$	$3\,V_2O_5 + 10\,MoO_3 + 5\,^1/_2\,Me^{I}_2O$

Unsere Analysen sprechen stets zugunsten der gemischten Anlagerungsprodukte, nie für die Anlagerung von 8 oder 10 Molekülen Monomolybdat.

Die weißen leichtlöslichen Salze vom Typus $Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot 4$ bis $6\,Me^{I}HMoO_4\cdot x\,H_2O$ erhält man, wenn man alkalische Lösungen, die V_2O_5 und MoO_3 in entsprechenden Mengen enthalten, mit Essigsäure (oder einer anderen passenden Säure wie Salpetersäure) schwach ansäuert und kristallisieren läßt. Ist V_2O_5 oder MoO_3 im Überschuß vorhanden gewesen, so scheidet sich auch freies Hexavanadat, in gelbroten Kristallen oder Paramolybdat aus. Wie Versuch 1 auf S. 102 ergeben hat, kristallisiert aus schwach sauren Molybdatlösungen Paramolybdat. Letzteres besteht nach unserer Auffassung aus $Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12}\cdot 4\,MeHMoO_4$ und etwa vorhandenes Hexavanadat lagert die in überwiegender Menge vorhandenen $Me^{I}HMoO_4$-Moleküle an; es wird das Trimolybdat aus dem Paramolybdatkomplex gewissermaßen durch Hexavanadat verdrängt. Säuert man dagegen die Molybdatlösung sehr stark an, so gehen die Paramolybdatkomplexe in Trimolybdat über, welches sich bei Anwesenheit einer entsprechenden Menge Hexavanadat an dieses anlagert unter Bildung der gelben Verbindungen $Me^{I}_3HV_6O_{17}\cdot 6\,Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12}\cdot x\,H_2O$. Aus mäßig angesäuerten Lösungen erhält man Komplexe, die Monomolybdat und Trimolybdat gleichzeitig enthalten, oder Gemische von gelben und weißen Salzen, die sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Salzarten trennen lassen. Wie schon Friedheim und seine Schüler gefunden haben, lassen sich die Salze der beiden Reihen ineinander umwandeln; durch Einwirkung von Säuren oder Kochen mit MoO_3 gehen die weißen Salze in gelbe über und um-

gekehrt letztere durch mäßige Einwirkung von Alkalihydroxyden in weiße. Durch überschüssige Alkalihydroxyde werden beide Arten von Salzen vollständig gespalten; aus alkalischen Lösungen konnten wir keine Salze erhalten, welche Vanadin- und Molybdänsäure enthielten.

Mit der Hexavanadatformel scheint bei den weißen Verbindungen die Farbe in Widerspruch zu stehen, und die starke Belastung des Moleküls mit farblosen Molybdatmolekülen vermag allein die Farblosigkeit nicht zu erklären; denn die gelben Verbindungen enthalten ja dreimal soviel MoO_3 wie die weißen.[1] Zur Erklärung mag folgendes dienen: Die weißen Verbindungen sind viel basisreicher als die gelben und es scheint, daß die Basis nicht starr an den Hexavanadatkomplex einerseits und an die Molybdatreste andererseits gebunden ist, sondern daß sie sich zwischen beiden bewegen kann. Durch Aufnahme von Basis geht das rotgelbe Hexavanadat in farbloses Metavanadat über, dem nach DÜLLBERG die Formel $Me^{I}_3V_3O_9$ zukommt:

$$Me^{I}_4V_6O_{17} + 2Me^{I}OH = Me^{I}_6V_6O_{18} + H_2O = 2Me^{I}_3V_3O_9 + H_2O.$$

Das Metavanadat verhält sich zum Hevavanadat wie das neutrale Kaliumchromat zum Kaliumdichromat: $2Me^{I}_2HV_3O_9 = Me^{I}_4V_6O_{17} + H_2O$. Der Übergang des Hexavanadats in Metavanadat innerhalb des komplexen Vanadatmolybdatmoleküls findet anscheinend bei der Kristallisation der Verbindungen $Me^{I}_3HV_6O_{17}.6MeHMoO_4$ statt, wenn sich aus gelben Lösungen ein farbloses Salz abscheidet. Das Hexavanadat geht auf Kosten des Molybdats in Metavanadat über, das Monomolybdat gleichzeitig in Trimolybdat. Beim Lösen geht die Reaktion in umgekehrter Richtung vor sich, in der gelben Lösung wird ein von Temperatur und Konzentration abhängiges Gleichgewicht herrschen:

$$Me^{I}_3HV_6O_{17}.6MeHMoO_4 \rightleftarrows Me_6V_6O_{18}.Me_3H_3Mo_6O_{21}.2H_2O =$$
$$2Me^{I}_3V_3O_9 \left\{ \begin{matrix} Me^{I}H_5Mo_3O_{12} \\ Me^{I}_2H_4Mo_3O_{12} \end{matrix} \right\}.$$

Ähnliche Vorgänge spielen sich auch bei der Kristallisation und beim Lösen der gelben Verbindungen ab. Der Vorgang läßt sich hier z. B. folgendermaßen formulieren:

[1] Die Farbe der gelben Verbindungen im festen Zustand scheint weniger durch das Hexavanadat als vielmehr durch die Trimolybdatmoleküle bedingt zu sein; man vergleiche z. B. das Ammoniumphosphormolybdat und das gelbe Molybdänsäurehydrat.

$$2K_3V_3O_9.6K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O \rightleftarrows K_3HV_6O_{17}\left\{\begin{matrix}3K_3H_3Mo_3O_{12}\\3K_2H_4Mo_3O_{12}\end{matrix}\right\}4H_2O.$$

Zum Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung kann ich folgende Versuchsergebnisse anführen (vgl. im speziellen Teil S. 116) Eine Lösung von 3 Mol. V_2O_5 und 18 Mol. MoO_3 in Natronlauge wurde mit einem großen Überschuß von Essigsäure versetzt und längere Zeit gekocht, so daß man annehmen konnte, daß sie neben Natriumacetat nur Hexavanadat und Trimolybdat enthielt. Bei der Fällung mit Bariumchlorid lieferte die Lösung das Salz

$$Ba_3(V_3O_9)_2.6BaH_4Mo_3O_{12}.20 \text{ bzw. } 74H_2O.$$

Analog der Reaktion:

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl,$$

hat sich hier folgender Vorgang abgespielt:

$$Na_3HV_6O_{17}.6Na_2H_4Mo_3O_{12}.aq + 9BaCl_2 =$$
$$Ba_3V_6O_{18}.6BaH_4Mo_3O_{12}.aq + 15NaCl + 3HCl.$$

Ferner haben wir aus schwach sauren Lösungen folgende Salze erhalten:

$$K_6V_6O_{18}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O \text{ (s. S. 115)}$$
$$Na_6V_6O_{18}.6Na_2H_4Mo_3O_{11}.36H_2O \text{ (s. S. 115).}$$

Die Zusammensetzung dieser Salze ließe sich auch durch die einfacheren Formeln

$$KVO_3.K_2H_4Mo_3O_{12}.{}^1/_2H_2O \text{ bzw. } K_3V_3O_9.3K_2H_4Mo_3O_{12}.1{}^1/_2H_2O$$
$$NaVO_3.Na_2H_4Mo_3O_{12}.6H_2O \text{ bzw. } Na_3V_3O_9.3Na_2H_4Mo_3O_{12}.18H_2O$$

wiedergeben; wegen ihrer Beziehungen zu den saureren Salzen haben wir uns aber für die polymere Formel entschieden. Vielleicht tritt aber in Wirklichkeit mit der zunehmenden Menge an Basis ein Zerfall in kleinere Moleküle ein.

Die vorstehenden Anschauungen, welche alle beobachteten Erscheinungen ganz befriedigend erklären, haben wir aus den Ergebnissen sehr zahlreicher Versuche abgeleitet; wir haben die Reaktionsprodukte von etwa 40 Versuchen analysiert. Der folgende spezielle Teil gibt eine Übersicht nicht nur über die von uns dargestellten Salze, sondern auch über die von anderen Forschern erhaltenen Verbindungen, wie sie sich auf Grund unserer neuen Anschauungen darstellen. Wir haben besonders auch versucht, die in der Literatur beschriebenen Stoffe darzustellen, deren Zusammensetzung sich mit unserer Auffassung nicht in Einklang bringen läßt, allerdings mit

negativem Erfolg. Alle derartigen Stoffe scheinen Gemische oder Zufallsprodukte zu sein, die nicht mit Sicherheit erhalten werden können.

II. Spezieller Teil.

Experimentell bearbeitet in Gemeinschaft mit Sigmund Perkowski.

1. Verbindungen, die Hexavanadat und Monomolybdat enthalten.

Diese Verbindungen sind meist nach dem Typus

$$Me^{I}_3HV_6O_{17}.6\,Me^{I}HMoO_4.x\,H_2O$$

$(= 3\,V_2O_5 . 6\,MoO_3 . 4\,^1/_2\,Me^{I}_2O . (x - 3\,^1/_2)H_2O)$ zusammengesetzt, kristallisieren in farblosen Nadeln, die sich in Wasser mit gelber Farbe sehr leicht lösen; beim Kochen färbt sich die Lösung gelbrot, offenbar infolge von Hydrolyse.

Bekannt sind bis jetzt folgende Salze:

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6\,NH_4HMoO_4.7,10 \text{ oder } 13\,H_2O^1$$

ist unter der Formel $3(NH_4)_2O.2\,V_2O_5.4\,MoO_3.7,9$ oder $11\,H_2O$ von Milch, Liebert und von Euler-Chelpin[2] beschrieben worden. Sie erhielten es bei der Einwirkung von MoO_3 auf NH_4VO_3. Das Salz läßt sich unverändert umkristallisieren.

$$K_3HV_6O_{17}.6\,KHMoO_4.7,8 \text{ oder } 10\,H_2O$$

haben Liebert und von Euler-Chelpin als weiße oder schwach gebliche, seidenglänzende Nadeln von der Zusammensetzung $3\,K_2O.2\,V_2O_5.4\,MoO_3.7,8$ oder $9\,H_2O$ beschrieben.[3] Wir haben das Salz wiederholt in rein weißen oder gelblich weißen glänzenden Nadeln erhalten, als wir 3 Mol. V_2O_5 und 6—8 Mol. MoO_3 in Kalilauge lösten und die farblosen Lösungen mit Essigsäure schwach ansäuerten.

---

[1] Wir unterlassen es absichtlich, die Verbindungen mit Namen zu bezeichnen; eine zweckmäßige und vor allem kurze Nomenklatur läßt sich erst aufstellen, wenn alle hierher gehörigen Verbindungen experimentell erschöpfend behandelt sind.

[2] Vgl. Gmelin-Kraut-Friedheim, 7. Aufl., III. 2, S. 196.

[3] S. Gmelin-Kraut-Friedheim, 7. Aufl., III. 2, S. 199.

	Gefunden in %			Berechnet für	
	I	II	III[1]	$K_3HV_6O_{17}.7H_2O$	$6KHMoO_4.8H_2O$
V_2O_5	27.55	26.53	26.72	26.99	26.76
MoO_3	42.53	43.72	43.08	42.69	42.31
K_2O	20.44	19.90	20.42	20.97	20.78
H_2O	9.48	9.85	9.87	9.35	10.15

Bei einem anderen ähnlichen Versuche, bei welchem eine Lösung von 5 g V_2O_5 und 5 g MoO_3 in Kalilauge mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert wurde, erhielten wir ein Salz, welches zwar auf $3V_2O_5$ ebenfalls 6 Mol. MoO_3 enthielt, aber viel mehr K_2O als die oben erwähnten Salze. Auf dem Essigsäurezusatz bildete sich zunächst ein feinpulveriger gelber Niederschlag, der entfernt wurde; aus dem orangegelben Filtrat davon schieden sich alsbald schöne nadelförmige blaßgelbe Kristalle ab, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel

$$KVO_3.K_2MoO_4.4H_2O \text{ oder } K_3V_3O_9.3K_2MoO_4.12H_2O.$$

	Gefunden in %:		Berechnet in %:
V_2O_5	20.68	20.67	20.29
MoO_3	31.52	32.71	32.11
K_2O	32.03	31.94	31.54
H_2O	15.77	14.68	16 06
	100.00	100.00	100.00

Dieses Salz stellt das Neutralsalz der ganzen Reihe dar; es scheint, wie bei seiner Zusammensetzung nicht anders zu erwarten ist, gegen Säuren, auch Essigsäure, sehr empfindlich zu sein. Bei einer Wiederholung des Versuches ist es uns nicht geglückt, das Salz nochmals zu erhalten.

Das Natriumsalz

$$Na_4V_6O_{17}.6NaHMoO_4.12H_2O$$

ist gleichfalls bisher noch nicht erhalten worden. Als wir eine Lösung von 10 g MoO_3 und 10 g V_2O_5 in Natronlauge mit verdünnter Essigsäure ansäuerten, blieb die orangegelbe Mischung anfangs klar, zeigte aber bei längerem Stehen eine schleimige Trübung, die sich allmählich in einen feinpulverigen gelben Niederschlag verwandelte. Er wurde nach mehrtägigem Stehen abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet.

[1] Salz III wurde von uns nach den Angaben von Liebert durch Sättigen einer heißen K_2MoO_4-Lösung mit V_2O_5 erhalten.

	Ber. für $Na_4V_6O_{17}.6NaHMoO_4.12H_2O$:	Gefunden in %:
V_2O_5	27.43	27.23
MoO_3	43.40	43.73
Na_2O	15.60	15.01
H_2O	13.57	14.03

Ein Mol. Hexavanadat vermag sich auch mit weniger als sechs Mol. Monomolybdat zu vereinigen. Eine reine Verbindung vom Typus $Me^I_3HV_6O_{17}.4MeHMoO_4.xH_2O$ ist allerdings weder unter den in der Literatur beschriebenen vorhanden, noch ist uns die Darstellung einer solchen gelungen. (Als wir Lösungen von 3 Mol. V_2O_5 und 4 Mol. MoO_3 in Natron- oder Kalilauge mit Essigsäure ansäuerten, kristallisierten zuerst gelbrote saure Vanadate oder Gemenge von solchen mit gelben Nadeln aus.) Auf ihre Existenz deutet aber das Auftreten von Verbindungen hin, in denen das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ zwischen den Werten 3 : 4 und 3 : 5 schwankt. Derartige Verbindungen sind stets NH_4-Salze.

v. Euler-Chelpin[1] hat bei der Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 2 oder 4 Mol. NH_4VO_3 rotgelbe Lösungen erhalten, aus denen sich zum Teil neben unverändertem NH_4VO_3 sehr leichtlösliche Nadeln ausschieden, denen er die Formel $4V_2O_5.6MoO_3.5(NH_4)_2O.12$ oder $14H_2O$ zuschreibt. In Wirklichkeit handelt es sich hier um das Salz

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.4^1/_2NH_4HMoO_4.6 \text{ oder } 7H_2O$$

	v. Euler-Chelpin fand im Mittel		Molekulares Verhältnis	
	I	II	I	II
V_2O_5	35.00	34.90	3.00	3.00
MoO_3	41.55	40.82	4.50	4.44
$(NH_4)_2O$	12.75	12.68	3.82	3.81
H_2O	10.70	11.60	9.27	10.1

Beim Umkristallisieren ging das Salz über in $(NH_4)_3HV_6O_{17}.6NH_4HMoO_4.7H_2O$; beim Versetzen der kalt gesättigten Lösung mit Kaliumchlorid entstand $K_3HV_6O_{17}.6KHMoO_4.7H_2O$.

Wir haben 5.5 g V_2O_5 (3 Mol.) mit 8.7 g MoO_3 (6 Mol.) in soviel verdünntem Ammoniak unter Erwärmen gelöst, daß eine farblose Lösung entstand; diese wurde in der Siedehitze mit Essigsäure angesäuert. Aus der klaren rotgelben Lösung schieden sich beim Erkalten oder bei längerem Stehen ganz einheitliche weiße glänzende Nadeln aus, die in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich waren. Der Versuch wurde dreimal ausgeführt; die erhaltenen Kristalle zeigten folgende Zusammensetzung:

[1] Inaug.-Dissert., Berlin 1895, S. 46—50.

	Gefunden in %			Molek. Verhält.			Ber. für $(NH_4)_3HV_6O_{17}.5NH_4HMoO_4$	
	I	II	III	I	II	III	$+6H_2O$	$+9H_2O$
V_2O_5	33.45	32.22	30.76	3.00	3.00	3.00	33.37	32.31
MoO_3	42.51	42.57	44.12	4.82	5.01	5.44	43.98	42.58
$(NH_4)_2O$	13.57	12.35	12.64	4.25	4.01	4.31	12.74	12.33
H_2O	10.47	12.86	12.48	9.49	12.10	12.30	9.91	12.78

Salz II entspricht also sehr genau der Formel

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.5NH_4HMoO_4.9H_2O.$$

Die beiden oben angegebenen Salze v. EULER-CHELPINS bilden mit den von uns erhaltenen eine Reihe, deren Anfangs- bzw. Endglied die Salze

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.4NH_4HMoO_4.6H_2O$$
$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6NH_4HMoO_4.7,\ 10 \text{ oder } 13H_2O$$

sind. Letzteres Salz ist von verschiedenen Forschern erhalten worden (s. oben). Gemischte Kaliumammoniumsalze von der Formel

$$(K, NH_4)_3HV_6O_{17}.5(K, NH_4)HMoO_4.6 \text{ bzw. } 13H_2O$$

sind die Salze $3K_2O.(NH_4)_2O.3V_2O_5.5MoO_3.9H_2O$ von v. EULER-CHELPIN[1] und $^7/_2K_2O.^1/_2(NH_4)_2O.3V_2O_5.5MoO_3.16H_2O$ von H. JACOBY;[2] das Bariumammoniumsalz v. EULER-CHELPINS $3(NH_4)_2O.BaO.3V_2O_5.5MoO_3.9H_2O$ hat die Formel

$$BaNH_4HV_6O_{17}.5NH_4HMoO_4.6H_2O.$$

2. Verbindungen, welche Hexavanadat und Trimolybdat enthalten.

Man kann bei diesen Verbindungen nach dem Gehalt an Basis 2 Gruppen unterscheiden: in der einen hat das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3 : Me^I_2O$ den Wert $3:18:7^1/_2$, in der anderen $3:18:9$. Die Verbindungen der ersteren, stärker sauren Gruppe sind intensiv gelb gefärbt, die der zweiten hellgelb bis blaßgelb. Nach ihrer Bildung und Zusammensetzung kommen den beiden Gruppen folgende allgemeine Formeln zu:

$$Me^I_3HV_6O_{17}.6Me^I_2H_4Mo_3O_{12}.xH_2O$$

und

$$Me^I_6V_6O_{18}.6Me^I_2H_4Mo_3O_{12}.nH_2O$$
$$\left(\rightleftarrows Me^I_3H_3V_6O_{18}\cdot\left\{\begin{matrix}3Me^I_3H_3Mo_3O_{12}\\3Me_2H_4Mo_3O_{12}\end{matrix}\right\}.mH_2O\right).$$

[1] Inaug.-Dissert., Berlin 1895, S. 55.
[2] Inaug.-Dissert., Bern 1900, S. 21.

Von den Beziehungen der beiden Gruppen zueinander ist schon oben die Rede gewesen (s. S. 106).

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.H_2O$$

ist bereits schon von GIBBS[1] und von LIEBERT[2] durch Einwirkung von MoO_3 auf NH_4VO_3 oder umgekehrt durch Einwirkung von V_2O_5 auf Ammoniumparamolybdat erhalten und unter der Formel $2(NH_4)_2O.V_2O_5.6MoO_3.5$ oder $6H_2O$ und $5(NH_4)_2O.2V_2O_5.12MoO_3.10H_2O$ beschrieben worden. Wir haben nach dem letzteren Verfahren eine Ammoniumparamolybdatlösung 2 Stunden lang mit überschüssigem amorphen V_2O_5 gekocht und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade zur Kristallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Lösung fast zu einem Brei von gelben, in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser leicht löslichen Kristallen. Sie wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Intensiv gelbes Pulver.

		Gefunden von			
	Ber. f. $(NH_4)_3HV_6O_{17}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.H_2O$	PRANDTL u. PERKOWSKI im Mittel	GIBBS	LIEBERT	
V_2O_5	14.48	14.19	14.73	14.4	14.5
MoO_3	68.71	69.80	—	68.45	68.5
$(NH_4)_2O$	10.36	9.95	8.57	10.0	8.7
H_2O	6.45	6.06	7.43	7.15	8.3

Die Salze von GIBBS und LIEBEBT sind offenbar etwas saurer gewesen als unser Salz, etwa der Formel $(NH_4)_2H_2V_6O_{17}.6(NH_4)_2H_4.Mo_3O_{12}.H_2O$ entsprechend; daher der geringere Gehalt an $(NH_4)_2O$ und der größere Gehalt an H_2O.

Das Wasser ist vielleicht als Konstitutionswasser aufzufassen, entsprechend der Formel $(NH_4)_3H_3V_6O_{18}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$.

$$K_3HV_6O_{17}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.6H_2O$$

wurde bereits von LIEBERT und von v. EULER-CHELPIN[3] erhalten und als $5K_2O.2V_2O_5.12MoO_3.12H_2O$ beschrieben. Das von denselben Autoren beschriebene Salz $2K_2O.V_2O_5.6MoO_5.6H_2O$ ist nach Darstellung und Eigenschaften damit identisch, nur ist es noch etwas saurer. Wir haben zur Darstellung des Salzes eine Lösung von 5.5 g V_2O_5 (3 Mol.) und 26 g MoO_3 (18 Mol.) in Kalilauge mit überschüssiger Essigsäure versetzt und einige Minuten zum Sieden

[1] *Am. chem. Journ.* **5** (1883—84), 374.

[2] Inaug.-Dissert., Halle Wittenberg 1891, S. 22 u. 29.

[3] GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, 7. Aufl., III, 2, S. 200.

erhitzt. Die klare rotgelbe, ziemlich konzentrierte Lösung schied beim Erkalten durchsichtige Prismen aus; beschleunigt man die Kristallisation durch Rühren, so erhält man einen feinpulverigen gelben Niederschlag in reichlicher Menge. Das Kristallpulver wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge erhält man eine zweite Kristallisation.

	Ber. für $K_3HV_6O_{17}$. $6K_2H_4Mo_3O_{12}.6H_2O$	Gefunden von Prandtl u. Perkowski	Liebert	v. Euler-Chelpin
V_2O_5	13.07	13.03	13.1	13.43
MoO_3	62.03	62.19	61.7	61.97
K_2O	16.92	16.95	17.1	17.22
H_2O	7.98	7.87	8.1	—

Das Salz ist in warmem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem; die orangegelbe Lösung ist nicht ganz klar, sondern opalisierend, offenbar infolge von Hydrolyse. Beim Umkristallisieren wurden glänzende gelbe durchsichtige Kristallkörner erhalten, die zu harten Krusten vereinigt waren. Das umkristallisierte Salz war etwas saurer und auch wasserärmer als das ursprüngliche; es hatte die Zusammensetzung

$$K_2H_2V_6O_{17}.6K_2H_4Mo_3O_{12}$$

	Ber. in %:	Gef. in %:	Gef. für $2K_2O.V_2O_5.6MoO_3.6H_2O$ von Liebert	v. Eulert-Chelpin
V_2O_5	13.55	13.68	13.65	13.76
MoO_3	64.27	64.50	64.24	64.16
K_2O	16.37	15.68	14.4	13.7
H_2O	5.81	6.14	7.75	7.68

Bei der Darstellung der gelben Hexavanadat-Trimolybdate nach unserem Verfahren durch Ansäuern alkalischer Lösungen, die MoO_3 und V_2O_5 im Verhältnis 6 : 1 enthalten, muß man darauf achten, daß genügend Säure zugesetzt wird. Andernfalls erhält man bei der Kristallisation Gemenge von weißen Nadeln ($Me_3HV_6O_{17}.6MeHMoO_4.xH_2O$), gelben Salzen und Paramolybdat.

Das reine Natriumsalz $Na_3HV_6O_{17}.6Na_2H_4Mo_3O_{12}.xH_2O$ ist bis jetzt noch nicht erhalten worden; dies liegt jedenfalls an der großen Löslichkeit des Salzes. Dagegen hat v. Euler-Chelpin[1] ein gemischtes Natriumkaliumsalz

$$(Na, K)_3HV_6O_{17}.6(Na, K)_2H_4Mo_3O_{12}.14H_2O$$

[1] Inaug.-Dissert., Berlin 1895, S. 64.

in schönen hellgelben Kristallen erhalten und als $4Na_2O.K_2O.2V_2O_5.12MoO_3.18H_2O$ beschrieben. Das Salz $2Na_2O.V_2O_5.6MoO_3.16H_2O$ v. EULER-CHELPINS ist wie das entsprechende Kaliumsalz nach Bildung und Eigenschaften als ein stärker saures Salz (wahrscheinlich durch Hydrolyse entstanden) zu betrachten.

	Berechnet für $Na_2H_2V_6O_{17}.6Na_2H_4Mo_3O_{12}.36H_2O$:	Gefunden von v. EULER-CHELPIN	
	%	%	Mol.-Verh.
V_2O_5	12.36	12.21	3.00
MoO_3	58.64	59.70	18.55
Na_2O	9.84	8.75	6.30
H_2O	19.16	19.34	48.0

Das Bariumsalz

$$BaH_2V_6O_{17}.6BaH_4Mo_3O_{12}.24 \text{ oder } 36H_2O$$

wurde von LIEBERT und von v. EULER-CHELPIN[1] durch Umsetzung des Kaliumsalzes $K_2H_2V_6O_{17}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.6H_2O$ mit Bariumchlorid erhalten. Wir haben eine warme klare Lösung des Ammoniumsalzes $(NH_4)_3HV_6O_{17}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.H_2O$ (s. S. 112) mit überschüssiger Bariumchloridlösung versetzt; anfangs trat keine Fällung ein, aber nach ganz kurzer Zeit schied sich ein schön orangegelber grobkristallinischer Niederschlag aus. Entgegen unserer Erwartung entsprach die Zusammensetzung dieses Niederschlages nicht der der eben genannten Bariumsalze, sondern der Zusammensetzung des von GIBBS[2] erhaltenen und mit der Formel $5BaO.2V_2O_5.16MoO_3.29H_2O$ versehenen Salzes. Ob das Salz als Verbindung von Bariumhexavanadat mit Bariumtrimolybdat oder mit Bariumtetramolybdat zu betrachten ist, wollen wir vorläufig dahingestellt sein lassen.

	Berechnet für $Ba_2V_6O_{17}.6BaH_2Mo_4O_{14}.41H_2O$ oder $Ba_2V_6O_{17}.\{4BaH_4Mo_3O_{12} / 2Ba(H_5Mo_3O_{12})_2\}.34H_2O$:	Gefunden von PRANDTL u. PERKOWSKI	GIBBS		
V_2O_5	8.99	8.80	9.56	9.12	
MoO_3	56.87	58.15		58.34	
BaO	20.20	19.18	19.48	19.56	
H_2O	13.94	13.80	12.96	13.16	13.00

Von den stärker basischen Salzen der empirischen Zusammensetzung $9Me^I_2O.3V_2O_5.18MoO_3.xH_2O$ waren das Ammonium- und

[1] GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, 7. Aufl. III. 2, S. 202.

[2] *Am. Chem. Journ.* 5 (1883—84), 376.

das Kaliumsalz schon früher dargestellt worden, das Natrium- und das Bariumsalz haben wir neu erhalten.

$$(NH_4)_6V_6O_{18}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.9H_2O$$

hat ISENBURG[1] neben anderen Salzen erhalten, indem er eine Lösung von 145 g (= 2 Mol.) NH_4VO_3 und 765 g Ammoniumparamolybdat [= 1 Mol. $3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O$] zur Trockne eindampfte, den Rückstand wieder löste, die Lösung wieder verdampfte und dies Verfahren so lange wiederholte, als noch NH_3 entwich. Er beschreibt das Salz als aus gelblichen, fast weißen, derben Kristallen bestehend und teilt ihm die Formel $3(NH_4)_2O.V_2O_5.6MoO_3.7H_2O$ zu.

$$K_6V_6O_{18}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O$$

hat v. EULER-CHELPIN in rötlichgelben prismatischen Kristallen erhalten, indem er KVO_3 auf Kaliumparamolybdat ($3K_2O.7MoO_3.4H_2O$) einwirken ließ; seine Formel für das Salz ist $3K_2O.V_2O_5.6MoO_3.5H_2O$. Wir haben das Salz wiederholt erhalten, indem wir auf 1 Mol. V_2O_5 mindestens 6 Mol. MoO_3 in Kalilauge lösten und die Lösung mit Essig- oder Salpetersäure versetzten, bis sie gegen Lackmus deutlich sauer reagierte. Scheidet sich bei der Kristallisation der Lösung ein Gemenge von weißen Nadeln und körnigen gelben Kristallen aus, so löst man entweder die ganze Kristallisation nochmals in der Mutterlauge und setzt noch etwas Säure hinzu, oder man erwärmt das Kristallgemisch mit der Mutterlauge nur so weit, bis die leichter löslichen weißen Nadeln in Lösung gegangen sind, während reingelbe, stark glänzende Kristalle zurückbleiben. Lufttrocken stellt das Salz reingelbe, glänzende Kristalle oder ein zitronengelbes, kristallinisches Pulver dar.

Berechnet für $K_6V_6O_{18}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O$:		Gefunden % von PRANDTL u. PERKOWSKI			v. EULER-CHELPIN
	%	I	II	III	
V_2O_5	12.83	13.77	13.30	12.78	13.55
MoO_3	60.88	60.22	60.41	61.10	60.96
K_2O	19.94	19.99	20.17	19.89	19.58
H_2O	6.35	6.02	6.12	6.23	6.04

$$Na_6V_6O_{18}.6Na_2H_4Mo_3O_{12}.36H_2O.$$

5.5 g V_2O_5 (3 Mol.) wurden mit 26 g MoO_3 (18 Mol.) in möglichst wenig NaOH gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt, längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Beim Stehen

[1] Dissert. Bern 1901, S. 45.

scheidet die orangegelbe Lösung nach einigen Tagen einen feinpulverigen, gelblichweißen Niederschlag aus und darauf große, hellgelbe Kristalle (Rhomboeder), etwa von der Farbe des gelben Blutlaugensalzes (I). Sie wurden von den Krusten der ersten Ausscheidung mechanisch getrennt. Aus der Mutterlauge scheiden sich wieder schöne, blaßgelbe, glänzende Kristalle aus (II); sie sind kleiner als die des ersten Anschusses, aber ganz frei von Verunreinigungen.

	Berechnet für $Na_6V_6O_{18}.6\,Na_2H_4Mo_3O_{12}.36H_2O$:	Gefunden in %: I	II
V_2O_5	11.97	11.65	11.84
MoO_3	56.82	57.18	57.07
Na_2O	12.25	12.13	12.11
H_2O	18.96	19.04	18.98

$Ba_3V_6O_{18}.6\,BaH_4Mo_3O_{12}.20$ oder $74\,H_2O$.

Eine Lösung von 5.5 g V_2O_5 (3 Mol.) und 26 g MoO_3 (18 Mol.) in Natronlauge wurde mit überschüssiger verdünnter Essigsäure versetzt und die Mischung etwa eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde sie zur Entfernung eines beim Kochen gebildeten gelblichweißen, pulverigen Niederschlages filtriert und mit Bariumchlorid gefällt, und zwar wurde in einem Falle (I) die etwa 20%ige Bariumchloridlösung allmählich zugesetzt, im anderen (II) die Mischung in eine warme Bariumchloridlösung einfließen gelassen. Im Falle I bildete sich zuerst ein hellgelber Niederschlag, der anfangs wieder in Lösung ging, auf weiteren $BaCl_2$-Zusatz aber dauernd wurde, im Falle II bildete sich sofort ein reichlicher Niederschlag. Beide Niederschläge wurden alsbald abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet. Beide stellen dann kristallinische gelbe Pulver dar, die sich in Wasser sehr wenig, in verd. Salzsäure leicht lösen; der Niederschlag II ist heller gefärbt als der erste.

	Berechnet für $Ba_3V_6O_{18}.6\,BaH_4Mo_3O_{12}$: + $20\,H_2O$	+ $74\,H_2O$	Gefunden in %: I	II
V_2O_5	10.72	9.00	10.54	8.70
MoO_3	50.87	42.71	51.14	43.58
BaO	27.10	22.76	26.09	22.20
H_2O	11.31	25.53	11.21	24.72

Beide Salze enthalten geringe Mengen von Na.

Liebert[1] gibt an, durch Kochen berechneter Mengen V_2O_5, MoO_3 und K_2CO_3 mit Wasser eine Lösung erhalten zu haben, aus der

[1] Inaug.-Dissert. Halle-Wittenberg 1891, S. 52.

sich ein Salz von der Zusammensetzung $3K_2O.V_2O_5.12MoO_3.15H_2O$ in gelben körnigen Kristallen ausschied. Wir haben diesen Versuch nach LIEBERTS Angaben dreimal ausgeführt, ohne je ein einheitliches Produkt von der angegebenen Zusammensetzung erhalten zu können. Wir erhielten stets nur Gemenge von bekannten molybdänärmeren Salzen. Nach unseren Erfahrungen müßte ein so molybdänreiches Salz, wie das von LIEBERT angegebene, wenn es überhaupt existiert, einen größeren Gehalt an Alkali aufweisen.

MILCH[1] hat bei der Einwirkung von V_2O_5 auf Ammoniummolybdat ein feines gelbes Pulver von der Zusammensetzung $10(NH_4)_2O.3V_2O_5.24MoO_3.10H_2O$ erhalten; es läßt sich als eine Verbindung von 1 Mol. Hexavanadat mit 8 Mol. Trimolybdat betrachten:

$$(NH_4)_4V_6O_{17}.8(NH_4)_2H_2Mo_3O_{11}.2H_2O.$$

Wir haben bei unseren Versuchen auch vereinzelt Verbindungen erhalten, die auf 1 Mol. Hexavanadat mehr als 6 Mol. Trimolybdat enthielten. Es scheint, daß das Bindevermögen des Hexavanadats für Trimolybdat mit 6 Mol. des letzteren noch nicht erschöpft ist. In den beiden folgenden Versuchen haben wir Verbindungen erhalten, die sich als Anlagerungsprodukte von 7 oder 10 Mol. Trimolybdat darstellen.

5.5 g V_2O_5 (3 Mol.) wurden mit 26 g MoO_3 (18 Mol.) in Kalilauge gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger verdünnter Essigsäure versetzt; es schied sich alsbald ein uneinheitlicher kristallinischer Niederschlag aus, der aus hellgelben und farblosen kleinen Prismen und aus einem rötlichgelben feinen Pulver bestand. Nach seiner Entfernung schied sich aus der Mutterlauge ein feinkristallinischer rötlich blaßgelber Niederschlag aus, der offenbar mit dem einen Gemengeteil der ersten Ausscheidung identisch war.

	Berechnet für $K_6V_6O_{18}.7K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O$	Gefunden in %:
V_2O_5	11.34	11.33
MoO_3	62.74	63.30
K_2O	19.57	19.16
H_2O	6.35	6.21

Eine Lösung von 5.5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 in Kalilauge wurde siedend heiß mit überschüssiger verdünnter Essigsäure versetzt und die gelbrote Lösung 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Es bildete sich dabei kein Niederschlag und auch nach dem Erkalten blieb die Lösung stundenlang klar, obwohl sie zweifellos übersättigt war. Beim Impfen mit einigen Kriställ-

[1] Inaug.-Dissert. Berlin 1887, S. 27.

chen von $K_2H_2V_6O_{17}.6K_2H_4Mo_3O_{12}$. (S. 113) trat sofort Kristallisation ein. Da sich aber beim Stehen über Nacht zu den gelben Kristallen auch noch farblose Nadeln abgeschieden hatten, wurde die ganze Kristallisation mit der Mutterlauge nochmals längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie fast ganz wieder in Lösung gegangen war. Aus dem Filtrat vom Ungelösten schieden sich beim Erkalten schöne klare glänzende gelbe Prismen aus; die Mutterlauge gab eine zweite Kristallisation der gleichen Art. Die Kristalle sind in Wasser ziemlich, in Säuren sehr leicht löslich.

	Berechnet für $K_3HV_6O_{17}.10K_2H_4Mo_3O_{12}.8H_2O$:	Gefunden in %:
V_2O_5	8.45	8.27
MoO_3	66.83	68.03
K_2O	16.78	16.04
H_2O	7.94	7.66

Das von GIBBS erhaltene und mit der Formel $8(NH_4)_2O.V_2O_5.18MoO_3.15H_2O$ versehene Salz ist noch vanadinärmer (5.12% V_2O_5) und nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Ammoniumparamolybdat; vielleicht handelt es sich hier auch nur um dieses Salz, verunreinigt durch geringe Mengen eines Ammoniumhexavanadats bzw. eines gelben Ammoniumhexavanadinmolybdats.

Aus unseren beiden letzten Versuchen geht hervor, daß die gegenseitige Einwirkung von Hexavanadat und Molybdat aufeinander nicht ausschließlich die im vorausgehenden geschilderten Verbindungen liefert; Temperatur, Säurekonzentration und Zeit scheinen den Verlauf der Reaktion sehr stark zu beeinflussen. Wir werden darüber weitere Untersuchungen anstellen.

3. Verbindungen von Hexavanadat mit Mono- und Trimolybdaten.

Wie aus dem Voranstehenden hervorgeht, bilden sich die Anlagerungsprodukte von Mono- und Trimolybdaten an Hexavanadat unter sehr ähnlichen Versuchsbedingungen; welche der beiden Arten von Verbindungen sich jeweils bildet, hängt von der Art der in überwiegender Zahl vorhandenen Molybdatmoleküle ab, außerdem natürlich auch von der Löslichkeit der möglichen Verbindungen. Unter diesen Umständen läßt sich voraussehen, daß bei ungefähr gleich zahlreich vorhandenen Mono- und Trimolybdatmolekülen und bei ungefähr gleicher Löslichkeit der möglichen Additionsprodukte entweder Gemenge verschiedenartiger Additionsprodukte ($Me^I_3HV_6O_{17}.6MeHMoO_4.xH_2O$ und $Me^I_3HV_6O_{17}.6Me^I_2H_4Mo_3O_{12}.gH_2O$) auskristallisieren, oder daß die Hexavanadatmoleküle Mono- und Trimolybdatmoleküle gleichzeitig anlagern unter Bildung einheitlicher

Kristalle. In solchen Verbindungen höherer Ordnung muß dann das Verhältnis $V_2O_5 : MoO_3$ zwischen den Grenzen 3:6 und 3:18 liegen. In der Tat sind in der Literatur sehr viele vanadinmolybdänsaure Salze mit solchem intermediären V_2O_5-MoO_3-Verhältnis beschrieben und auch wir haben häufig derartige Salze beobachtet. Das Salz

$$3V_2O_5.7MoO_3.4Na_2O.21H_2O \text{ oder } Na_2H_2V_6O_{17}.Na_2H_4Mo_3O_{12}.4NaHMoO_4.16H_2O,$$

das nach Bildung und Zusammensetzung als Vereinigung von Natriumhexavanadat mit Natriumparamolybdat angesehen werden kann, haben wir wiederholt in gelblichweißen Kristallen erhalten, als eine Lösung von 3 Mol. V_2O_5 und 6 Mol. MoO_3 in Natronlauge mit soviel Essigsäure versetzt wurde, daß die gelbrote Farbe der Mischung auf weiteren Essigsäurezusatz nicht mehr intensiver wurde.

	Berechnet für $Na_2H_2V_6O_{17}.Na_2H_4Mo_3O_{12}.4NaHMoO_4.16H_2O$:	Gefunden in %: I	II
V_2O_5	25.05	24.58	25.71
MoO_3	46.22	46.28	46.83
Na_2O	11.39	11.67	9.68
H_2O	17.34	17.88	17.78

Ein analoges Ammoniumsalz $5(NH_4)_2O.3V_2O_5.7MoO_3.13$ oder $16H_2O$ hat Toggenburg[1] bei der Einwirkung berechneter Mengen MoO_3 und NH_3 auf NH_4VO_3 in gelben Nadeln erhalten.

$$K_3HV_6O_{17} \cdot \left\{\begin{matrix} 2KHMoO_4 \\ 2K_2H_4Mo_3O_{12} \end{matrix}\right\}.6H_2O$$

wurde in gelblichweißen oder rötlichweißen prismatischen Kristallen folgendermaßen erhalten: 3 Mol. V_2O_5 und 6 bis 8 Mol. MoO_3 wurden in Kalilauge gelöst und die warme Lösung mit soviel Essigsäure versetzt, daß sich die gelbrote Farbe der Mischung nicht mehr vertiefte. Aus der filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten schöne gelblichweiße Nadeln aus, die mit ganz geringen Mengen schwerlöslicher kleiner braunroter Kriställchen[2] vermengt waren und sich nicht völlig davon befreien ließen (3 Versuche).

	Berechnet für $K_3HV_6O_{17}\cdot\left\{\begin{matrix} 2KHMoO_4 \\ 2K_2H_4Mo_3O_{12} \end{matrix}\right\}.6H_2O$:	Gefunden in %: I	II	III
V_2O_5	23.45	23.70	23.22	23.32
MoO_3	49.45	49.12	50.34	49.05
K_2O	18.21	18.43	17.75	18.78
H_2O	8.89	8.75	8.69	8.85

[1] Gmelin-Kraut-Friedheim (7. Aufl.), III, 2, S. 196.

[2] Ihre Menge war zu gering, als daß sie hätten analysiert werden können.

$$(NH_4)_4V_6O_{17}\cdot\begin{Bmatrix}2\,NH_4HMoO_4\\2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\end{Bmatrix}\cdot 8\,H_2O$$

wurde erhalten, als 5.5 g (1 Mol.) V_2O_5 und 26 g (6 Mol.) MoO_3 in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure versetzt wurden, bis eben saure Reaktion auftrat; die Mischung wurde 15 Minuten lang gekocht. Beim Erkalten schied die klare Flüssigkeit reichliche Mengen leichtlöslicher hellgelber Nadeln aus.

	V_2O_5	MoO_3	$(NH_4)_2O$	H_2O
Berechnet:	24.91	52.52	11.89	10.68
Gefunden:	24.30	52.46	12.44	10.76

Ein ähnliches Ammoniumsalz hat STAMM[1] als schwachgelbe rhombische Kristalle erhalten, die allerdings in Wasser schwer löslich waren.

Bei einem anderen Versuche wurde die kochende Lösung von 5.5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 in Ammoniak mit so viel Salpetersäure versetzt, daß sie Lackmuspapier deutlich rötete (die kochende saure Lösung riecht deutlich nach Ammoniak, die Dämpfe bräunen Kurkumapapier, das gebräunte Papier wird aber wieder gelb, wenn man es in die Lösung eintaucht; auch bei weiterem Zusatz von etwas Salpetersäure bleibt die Erscheinung bestehen. Das gleiche Verhalten zeigt eine Lösung von Ammoniumparamolybdat). Die heiße konzentrierte Lösung (ca. 200 ccm) scheidet beim Erkalten einen Brei von kleinen glänzenden weißen Kristallen aus. Die Analyse ergab die ungefähre Zusammensetzung $3V_2O_5.9MoO_3.6(NH_4)_2O.18H_2O$; man könnte das Salz als eine Verbindung von Hexavanadat mit Mono- und Trimolybdat betrachten. Nach der Bildungsweise aus ganz schwachsaurer Lösung, nach der weißen Farbe und nach der Analogie mit den Verbindungen vom Typus $Me_6V_6O_{18}.6\,Me_2H_4Mo_3O_{12}.x\,H_2O$ (vgl. z. B. S. 115) scheint es sich hier um eine Verbindung von Metavanadat mit Trimolybdat zu handeln:

$$(NH_4)_6V_6O_{18}.3(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.12\,H_2O$$
$$\text{oder } 2(NH_4)_3V_3O_9.3(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.12\,H_2O.$$

Offenbar dasselbe Salz wurde auch von v. EULER-CHELPIN[2] und von ISENBURG[2] erhalten und mit der Formel $2(NH_4)_2O.V_2O_5.3MoO_3.5$ bzw. $6\,H_2O$ versehen.

[1] Dissertation, Bern 1905, S. 11.

[2] GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, III, 2, S. 197 und 1093.

Berechnet für $(NH_4)_6V_6O_{18}.3(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.12H_2O$:		Gefunden von PRANDTL	v. EULER-CHELPIN	ISENBURG
V_2O_5	22.03	22.08	22.19—22.27	22.58
MoO_3	52.27	52.91	51.80—52.04	53.42
$(NH_4)_2O$	12.62	12.03	12.63—12.76	12.86
H_2O	13.08	12.98		

Die basisärmeren Salze $(NH_4)_2O.V_2O_5.3MoO_3.17H_2O$ und $K_2O.V_2O_5.3MoO_3.15H_2O$, welche v. EULER-CHELPIN als schwerlösliche hellgelbe Pulver erhalten hat, erscheinen schlecht charakterisiert; ihre geringe Löslichkeit im Verein mit dem geringen Gehalt an Alkali deutet darauf hin, daß es sich um Produkte der Hydrolyse handelt.

$$(NH_4)_3HV_6O_{17}.\begin{Bmatrix}2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\\4(NH_4)_4HMoO_4\end{Bmatrix}.6H_2O.$$

Bei einem weiteren Versuche wurde die heiße Lösung von 5.5 g V_2O_5 und 26 g MoO_3 in Ammoniak zwar mit einer reichlichen Menge Essigsäure versetzt, aber Zusatz genügte offenbar noch nicht, alles Molybdat in Trimolybdat zu verwandeln. Statt des erwarteten Salzes $(NH_4)_3HV_6O_{17}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$ (s. S. 112) wurde das gemischte Salz obiger Formel in schönen, klaren gelblichweißen Kristallen erhalten, die sich in Wasser, besonders beim Erwärmen mit gelber Farbe leicht lösten. Aus der Mutterlauge von ihnen kristallisiertes Ammoniumparamolybdat.

Ber. für $(NH_4)_3HV_6O_{17}.\begin{Bmatrix}2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\\4NH_4HMoO_4\end{Bmatrix}.6H_2O$:	Gefunden in %:
V_2O_5	21.87	21.45
MoO_3	57.64	58.45
$(NH_4)_2O$	11.48	11.54
H_2O	9.01	8.56

Mit diesem Salz, vom Wassergehalt abgesehen, identisch ist das Salz $8(NH_4)_2O.4V_2O_5.13MoO_3.21H_2O$, welches ISENBURG[1] durch die Einwirkung von NH_4VO_3 auf Ammoniumparamolybdat in schwach gelblichen Kristallen erhalten hat:

		V_2O_5	MoO_3	$(NH_4)_2O$	H_2O
Gefunden:	%	21.49	55.08	12.39	11.04
Mol.-Verh.:		3.00	9.72	6.04	15.58.

Es erübrigt noch, auf einige Stoffe einzugehen, die als vanadinmolybdänsaure Salze in der Literatur beschrieben sind, deren

[1] Inaug.-Dissert., Bern 1901, S. 24.

Formeln und Eigenschaften aber nicht mit den Anschauungen in Einklang zu bringen sind, die für die Klassifizierung der übrigen Verbindungen so gute Dienste getan haben; es sind dies folgende Stoffe:

$4(NH_4)_2O.12V_2O_5.5MoO_3.24H_2O$ $2(NH_4)_2O.3V_2O_5.4MoO_3.11H_2O$
$(NH_4)_2O.2V_2O_5.2MoO_3.8H_2O$ $(NH_4)_2O.V_2O_5.2MoO_3.4H_2O$.

Sie wurden von FRIEDHEIM und CASTENDYCK[1] erhalten, als sie zur Darstellung von Ammoniumsilicovanadinmolybdaten NH_4VO_3 auf Ammoniumsilicomolydat einwirken ließen. Die genannten Stoffe werden als mikrokristallinische dunkelbraune oder gelbe, in Wasser unlösliche Rückstände beschrieben. Die Reaktion, bei der sie erhalten wurden, ist sehr kompliziert, verläuft unter Abscheidung verschiedener unlöslicher Stoffe; für ihre Einheitlichkeit besteht gar kein Beweis, sie ist sogar sehr unwahrscheinlich. A. BLUM,[2] der unter FRIEDHEIMS Leitung die Versuche von FRIEDHEIM und CASTENDYCK weitergeführt hat, erwähnt wohl die Ausscheidung unlöslicher Vanadinmolybdate, ohne aber weitere Angaben darüber zu machen. Wir haben gleichwohl den Versuch von FRIEEHEIM und CASTENDYCK wiederholt, dabei aber die Bildung dunkelbrauner unlöslicher Stoffe überhaupt nicht beobachtet, wohl aber die Ausscheidung eines wenig vertrauenerweckenden amorphen gelben Niederschlages in reichlichen Mengen. Auf seine Untersuchung haben wir aber verzichtet, weil bei seiner Unlöslichkeit und bei seiner Neigung, beim Auswaschen kolloidal in Lösung zu gehen, für seine Einheitlichkeit gar kein Anzeichen vorlag. Es besteht aber die Absicht, später auch die Silicovanadinmolybdate unter dem gleichen Gesichtspunkt zu behandeln, der für die Untersuchung der Vanadinmolybdate maßgebend war.

Zusammenfassung und Schluß.

Es ist gelungen, in die zahlreichen und komplizierten Vanadinmolybdänsäureverbindungen Ordnung und Übersichtlichkeit zu bringen. Alle gut charakterisierten Verbindungen lassen sich einheitlich darstellen als „Doppelsalze“ von Hexavanadaten (oder Metavanadaten) mit Mono- und Trimolybdaten; es wurden folgende Verbindungen

[1] *Ber. deutsch.-chem. Ges.* **33** (1900), 1615.

[2] Dissertation, Bern 1904.

besprochen, welche zum größten Teil unter anderen Formeln schon beschrieben waren und von uns auf neuem Wege erhalten, zum kleineren Teil neu dargestellt wurden:

$K_3V_3O_9.3K_2MoO_4.12H_2O$ . . . . . Seite 109

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.5NH_4HMoO_4.6$ oder $9H_2O$ . . . „ 111
$(K,NH_4)_3HV_6O_{17}.5(K,NH_4)HMoO_4.6$ oder $13H_2O$ „ 111
$BaNH_4HV_6O_{17}.5NH_4HMoO_4.6H_2O$ . . . . . „ 111

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6NH_4HMoO_4.7, 10$ oder $13H_2O$. „ 108
$K_3HV_6O_{17}.6KHMoO_4.7, 8$ oder $10H_2O$ . . . . „ 108
$Na_4V_6O_{17}.6NaHMoO_4.12H_2O$ . . . . . „ 109

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.H_2O$ . . . . „ 112
$K_3HV_6O_{17}.6K_2H_4Mo_3O_{12}$ . . . . . „ 113
$K_3HV_6O_{17}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.6H_2O$ . . . . . „ 112
$(Na,K)_3HV_6O_{17}.6(Na,K)_2H_4Mo_3O_{12}.14H_2O$ . . . „ 113
$Na_2H_2V_6O_{17}.6Na_2H_4Mo_3O_{12}.26H_2O_2$ . . . . . „ 114
$BaH_2V_6O_{17}.6BaH_4Mo_3O_{12}.24$ oder $36H_2O$ . . . „ 114
$Ba_2V_6O_{17}.6BaH_2Mo_4O_{14}.41H_2O$ . . . . . „ 114

$(NH_4)_6V_6O_{18}.3(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.12H_2O$ . . . . „ 120
$(NH_4)_6V_6O_{18}.6(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.9H_2O$ . . . . . „ 115
$K_6V_6O_{18}.6K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O$ . . . . . „ 115
$Na_6V_6O_{18}.6Na_2H_4Mo_3O_{12}.36H_2O$ . . . . . „ 115
$Ba_3V_6O_{18}.6BaH_4Mo_3O_{12}.20$ oder $74H_2O$ . . . „ 116

$K_6V_6O_{18}.7K_2H_4Mo_3O_{12}.3H_2O$ . . . . . „ 117
$K_3HV_6O_{17}.10K_2H_4Mo_3O_{12}.8H_2O$ . . . . . „ 118

$(NH_4)_4V_6O_{17}\cdot\left\{\begin{matrix}2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\\2NH_4HMoO_4\end{matrix}\right\}.8H_2O$ . . . „ 120

$K_3HV_6O_{17}\cdot\left\{\begin{matrix}2KHMoO_4\\2K_2H_4Mo_3O_{12}\end{matrix}\right\}.6H_2O$ . . . . „ 119

$(NH_4)_4V_6O_{17}\cdot\left\{\begin{matrix}(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\\4NH_4HMoO_4\end{matrix}\right\}.9$ oder $12H_2O$. „ 119

$Na_2H_2V_6O_{17}\cdot\left\{\begin{matrix}Na_2H_4Mo_3O_{12}\\4NaHMoO_4\end{matrix}\right\}.16H_2O$ . . . . „ 119

$(NH_4)_3HV_6O_{17}\cdot\left\{\begin{matrix}2(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}\\4NH_4HMoO_4\end{matrix}\right\}.6H_2O$ . . . „ 121

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll sich zunächst nicht nur auf die Vanadinwolframate erstrecken, sondern auch auf Verbindungen, die selenige Säure enthalten. Die selenige Säure ver-

bindet sich einerseits mit Vanadinsäure, andererseits mit Molybdän- und Wolframsäure; es ist deshalb zu vermuten, daß sich z. B. Vanadinmolybdänverbindungen herstellen lassen, in denen ein Bestandteil durch selenige Säure substituiert ist. Wenn es gelingt, derartige Substitutionen auszuführen, ist vielleicht die Möglichkeit gegeben, die Konstitution der heteropolysauren Salze auf rein chemischem Wege eindeutig aufzuklären.

München, Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften, im Oktober 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1912.

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit von Chikashigé und Hiki: Ein neuer Meteoreisenfall in Japan. Bd. 77, Heft 2 anstatt: Okauo lies Okano.

Schliffe vor dem Ätzen.



Fig. 1. Kohlenstoff 12.65 %.
Primäre Ausscheidungen von FeC_2 an der Oberfläche des Sees.
Abschreckungstemperatur 2119°.



Fig. 2. Kohlenstoff 12.53 %.
Große primäre Ausscheidungen von FeC_2, gebildet beim Abkühlen der Schmelze von 2380° auf 2028°.
Abschreckungstemperatur 2028°.

Vergröß. 100.

Geätzt mit verdünnter NHO_3.
(1 Gewichtsteil Salpetersäure + 4 Teile H_2O.)

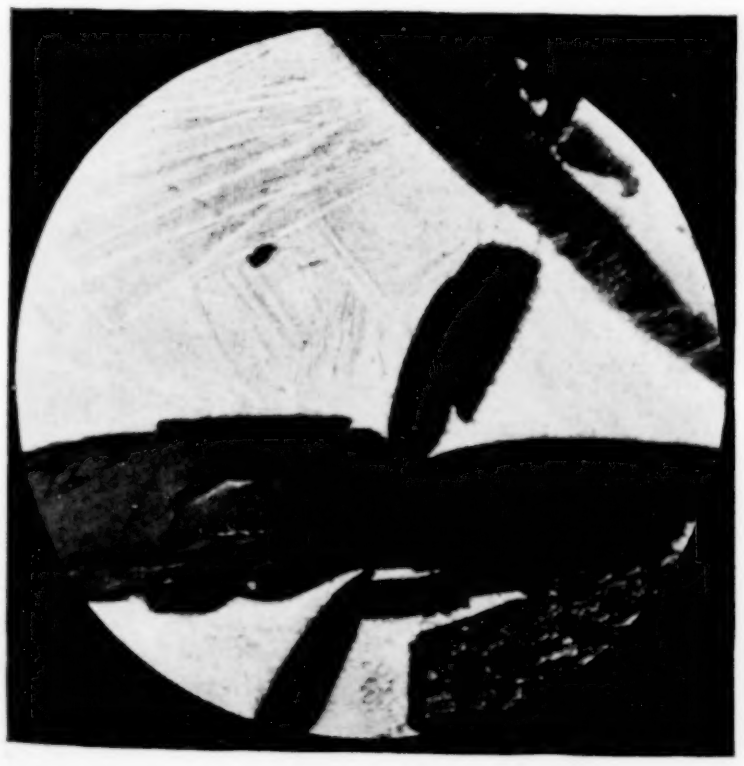


Fig. 3. Kohlenstoff 12.53 %.
Große primäre Ausscheidungen FeC_2, Pfeile von primären Fe_3C und (unten rechts) Graphit.
Vergröß. 100.

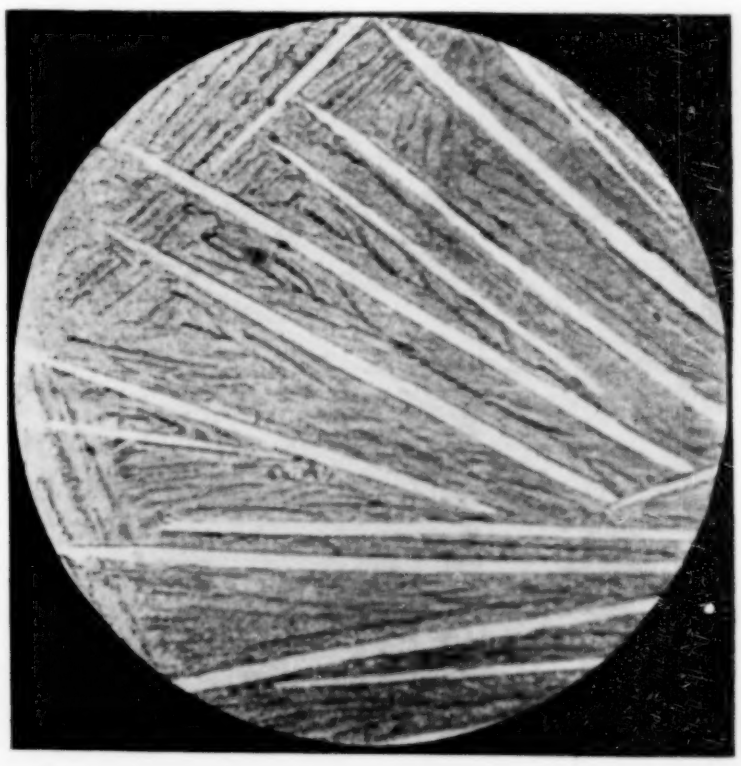


Fig. 4. Kohlenstoff ca. 6.3 %.
Abschreckungstemperatur ca. 2028°.
Dasselbe Material wie bei Fig. 2.
Primäre Pfeile von Fe_3C auf dem Vordergrunde des eutektischartigen Bestandteiles $Fe_3C + Fe_4C$.
Vergröß. 270.

Ze



Kr
fad



Re
ein
geb

N.

Vor dem Ätzen.



Fig. 1.

Nach dem Ätzen mit verdünnt. Salpetersäure.



Fig. 2.

Kohlenstoff von 12.88 bis zu 22.57 %.
Abgeschreckt etwas unterhalb 1700°.
Kristallite FeC_2 stark zerfressen von der flüssigen Phase *R* (siehe Diagramm Fig. 10), in der fadenartige Pfeile des Karbids FeC und Dendrite des Karbids Fe_4C von schwarzer Farbe auftraten.
Vergröß. 100.

Linker Kristallit der Fig. 2.



Fig. 3.
Rest des Kristalliten FeC_2, umgeben von einer Schicht Fe_4C, die in Dendrite übergeht, umgeben von dem eutektischartigen Bestandteile $Fe_3C + Fe_4C$.
Vergröß. 270.

Ungeätzt.

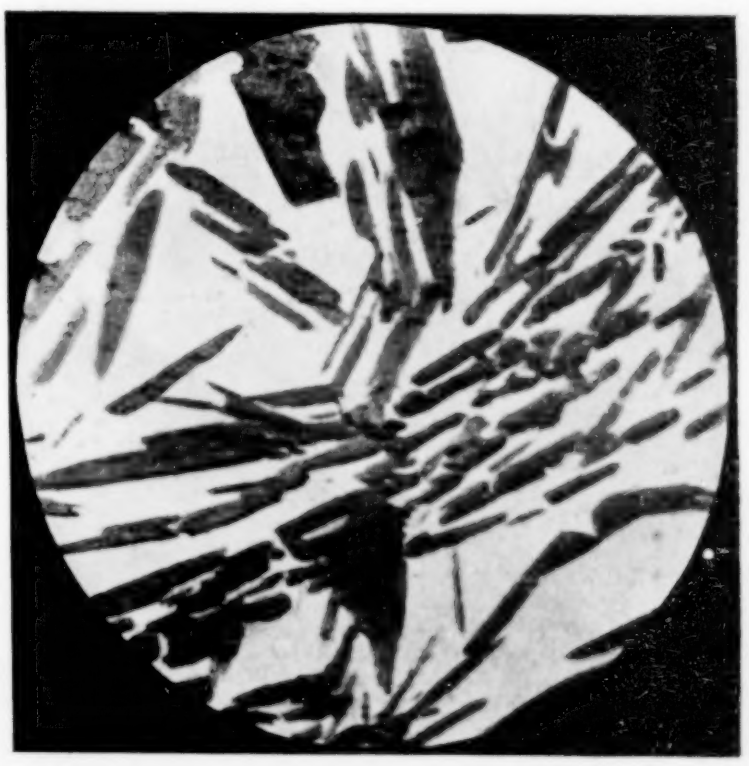


Fig. 4.
Kohlenstoff 24 %.
Obere Grenze der Erhitzung 2600°.
Abgeschreckt mit dem Tiegel bei ca. 2300°.
Verschiedene Zersetzungsstadien des Karbids FeC_2.
Vergröß. 100.

Zei





Str
flä
eu

N.

Vor dem Ätzen.

Nach dem Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).

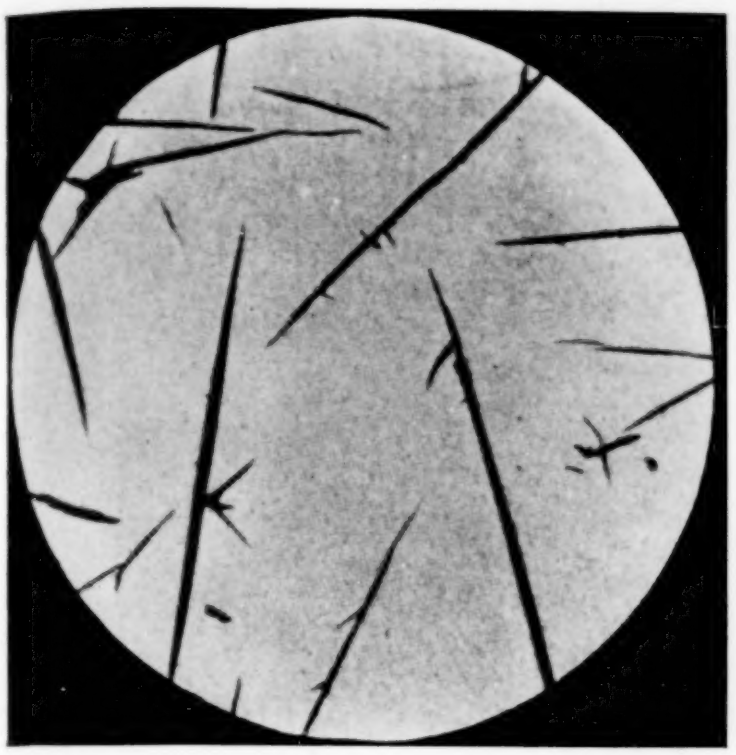


Fig. 1.

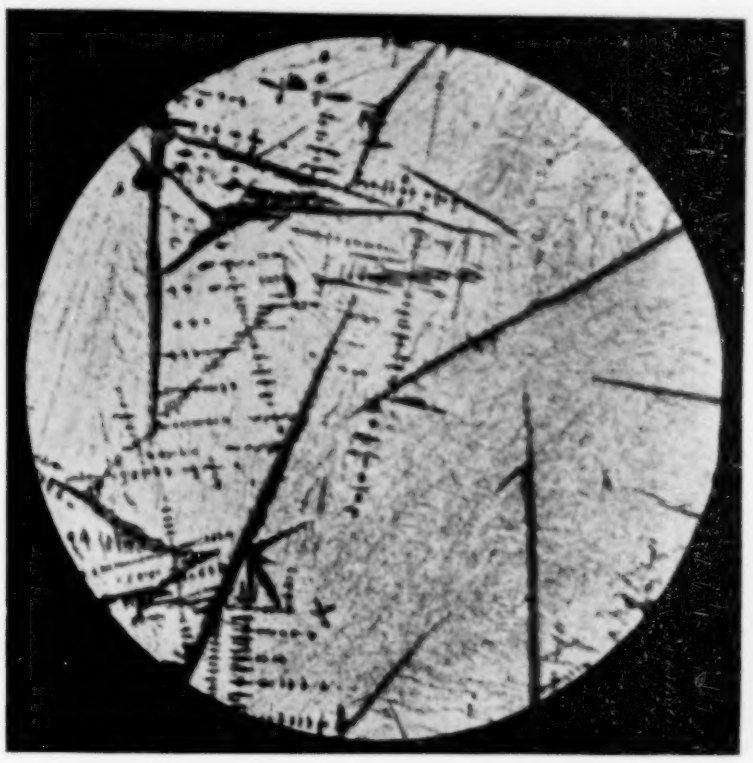


Fig. 2.

Kohlenstoff 6.74 %.
Abgeschreckt bei ca. 1660°.

Pfeile des Karbids FeC.

Eutektischartiger Bestandteil $Fe_3C + Fe_4C$ und Dendrite Fe_4C.

Vergröß. 100.

Geätzt mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).

Vor dem Ätzen.

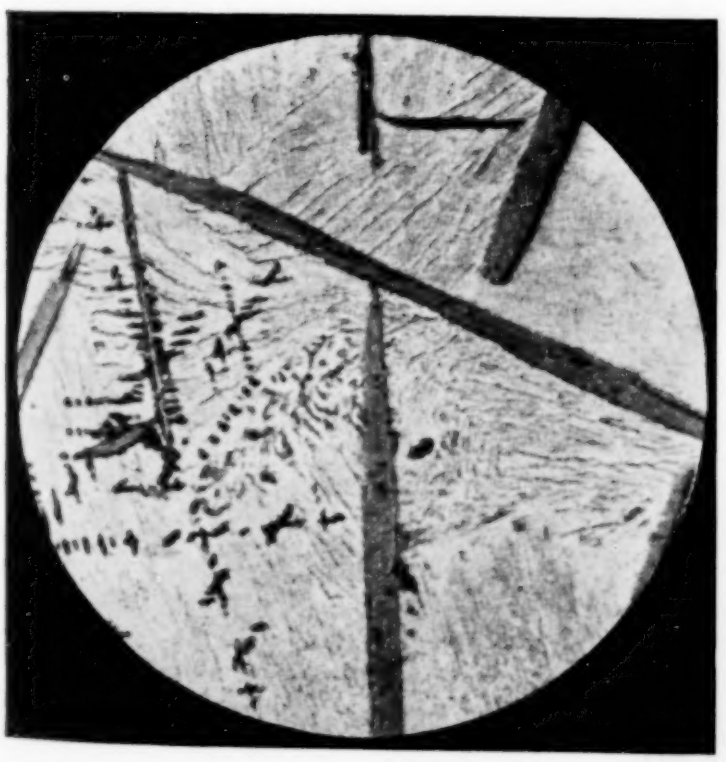


Fig. 3.
Kohlenstoff 7.73 %.
Abgeschreckt bei 1300°.
Struktur des Gußstücks an die Abkühlungsfläche. Pfeile FeC, Dendrite Fe_4C und eutektischartiger Bestandteil $Fe_3C + Fe_4C$.

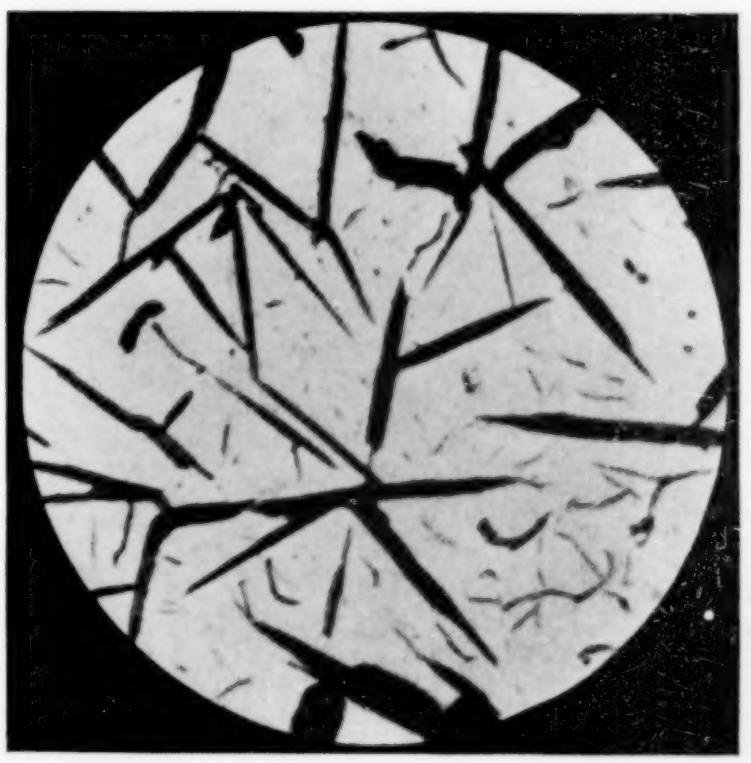


Fig. 4.
Kohlenstoff 6.73 %.
Abgeschreckt bei 1100°.
Reste der Nadeln FeC, umgeben von Fe_4C (heller Vordergrund).

Vergröß. 100.

N. M. Wittorf. Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

NOT IN

Nach dem Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).



Fig. 1.
Kohlenstoff 7.4 %.
Abgeschreckt bei 1640°.
Reste des Karbids FeC_2, umsäumt vom Karbid Fe_4C.

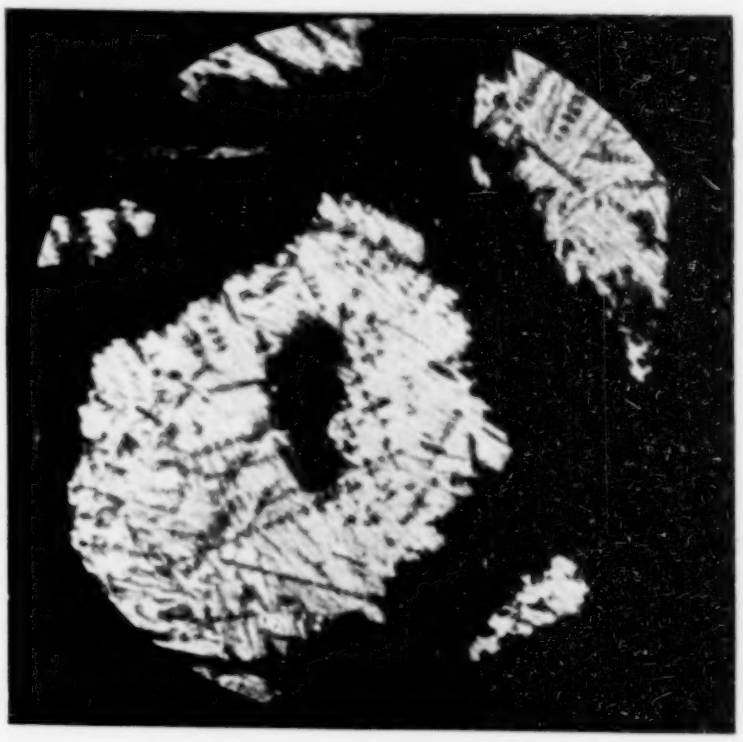


Fig. 2.
Kohlenstoff 7.6 %.
Abgeschreckt bei 1600°.
Eine Insel des Karbids Fe_4C, welche kein FeC_2 enthält.

Vergröß. 100.

Vor dem Ätzen.



Fig. 3.
Dasselbe Material wie auf Fig. 2.
Unten rechts auf dem hellen Vordergrund ist die Hälfte der Insel des vorigen Photogramms sichtbar.

Nach Ätzen mit 4 %iger alkoholischer Pikrinsäurelösung.



Fig. 4.
Kohlenstoff 7.73 % (siehe Fig. 3 Taf. III).
Graphit, gebildet beim Zerfall der Pfeile FeC.

Vergröß. 100.

Nach Ätzen mit 4%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung.

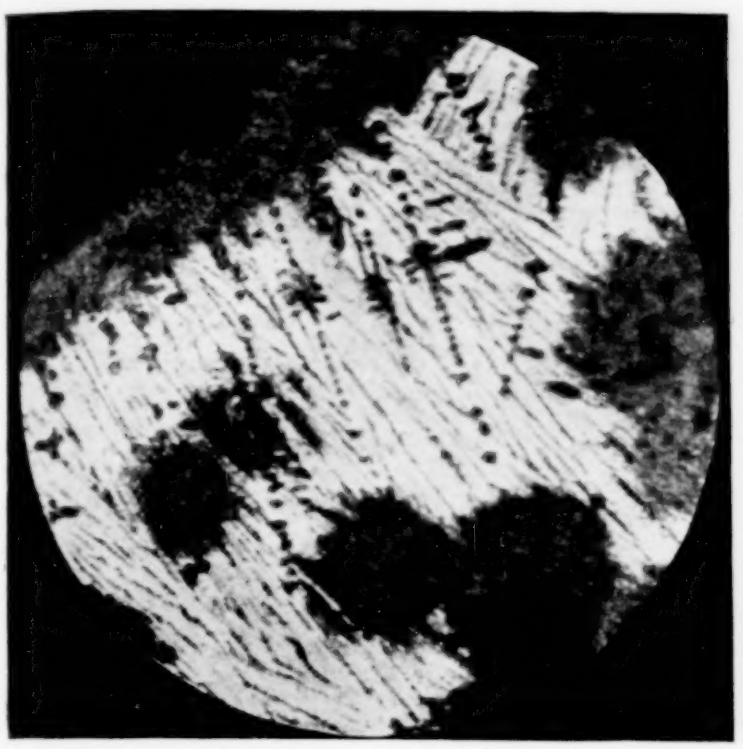


Fig. 1.
Kohlenstoff 4.92%.
Abgeschreckt bei ca. 1000°.
Große Ausscheidungen und Dendriten des Karbids Fe_4C nach seinem Zerfall in die γ-Phase und Graphit (?)

Nach Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 4)



Fig. 2.
Kohlenstoff 4.81%.
Abgeschreckt bei 1120°.
Innerer Teil des Regulus.
Das Eutektikum nimmt $^1/_4$ des ganzen Schliffeldes ein.

Vergröß. 100.

Vor dem Ätzen.

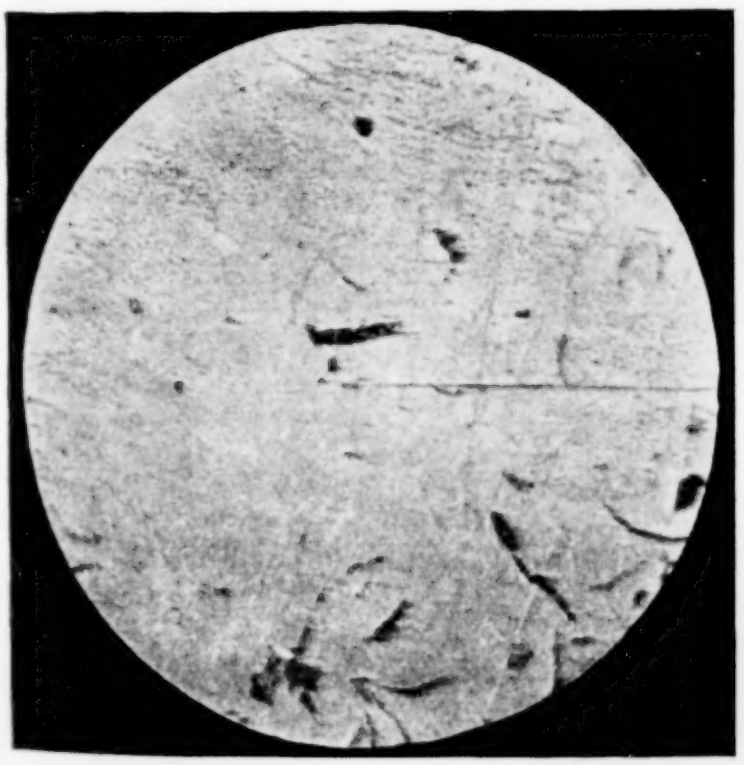


Fig. 3.

Nach dem Ätzen mit verdünnter HCl (1 : 20)



Fig. 4.

Kohlenstoff 4.4%.
Abgeschreckt bei 1160°.
Große Bildungen Fe_4C, die fast keinen beim Zerfall von FeC gebildeten Graphit enthalten.
Vergröß. 100.

Nach Ätzen mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 10) (während 12 Minuten).



Fig. 1.

Nach Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).

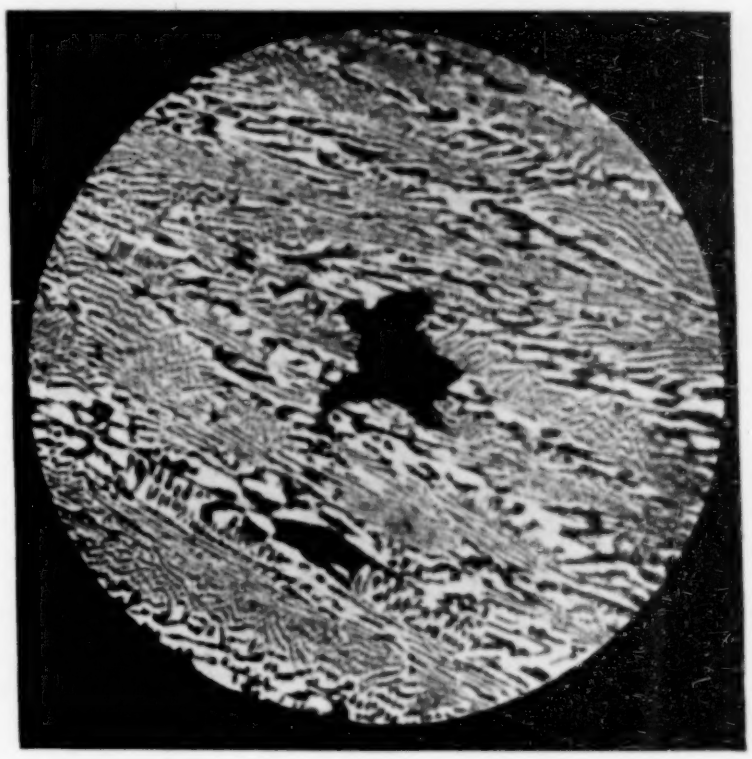


Fig. 2.

Kohlenstoff 4.4 %.
Abgeschreckt bei 1160°.

Reste der Nadeln FeC, umgeben von Fe_4C und dem eutektischartigen Bestandteile ($Fe_3C + Fe_4C$), der in Ledeburit übergeht.

Der Bestandteil $Fe_3C + Fe_4C$ mit Ledeburit ineinander verfließend.

Vergröß. 100.

Nach Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 10).

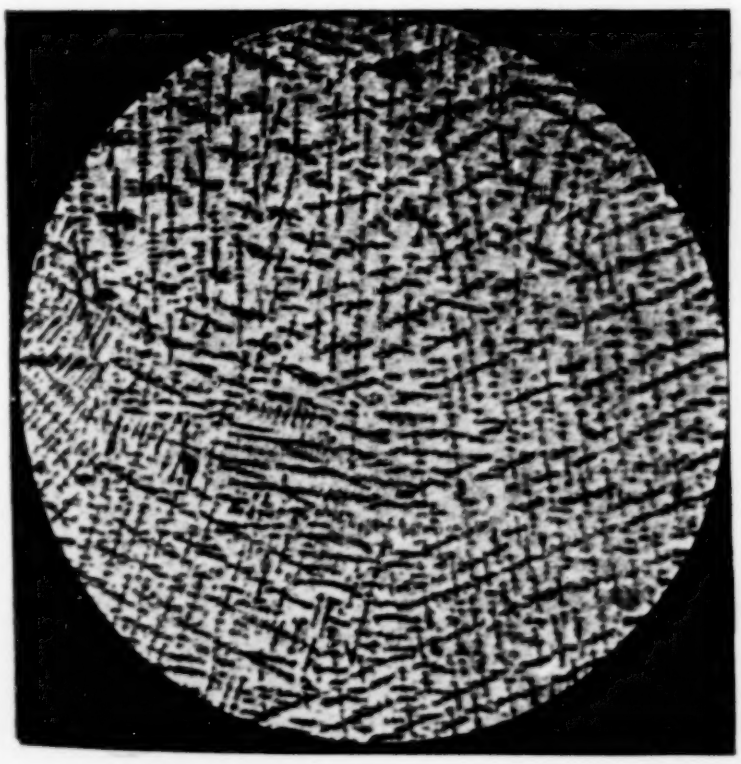


Fig. 3.

Nach Ätzen mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 10) während 5 Minuten.

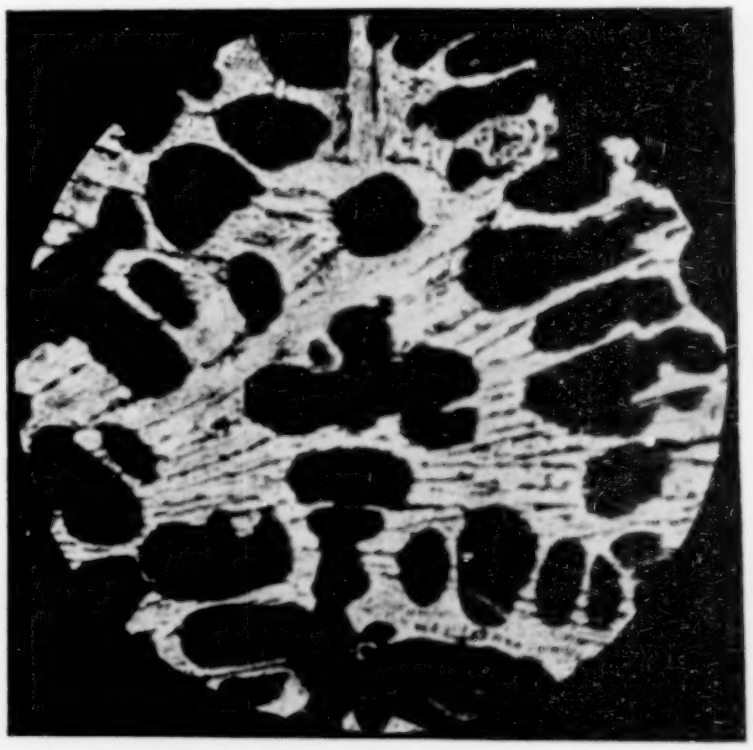


Fig. 4.

Kohlenstoff 3.47 %.
Tropfen abgeschreckt bei 1600°. Regulus abgeschreckt bei 1150°.
Vergröß. 100.

N. M. Wittorf. Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Geätzt mit verdünnter HCl.

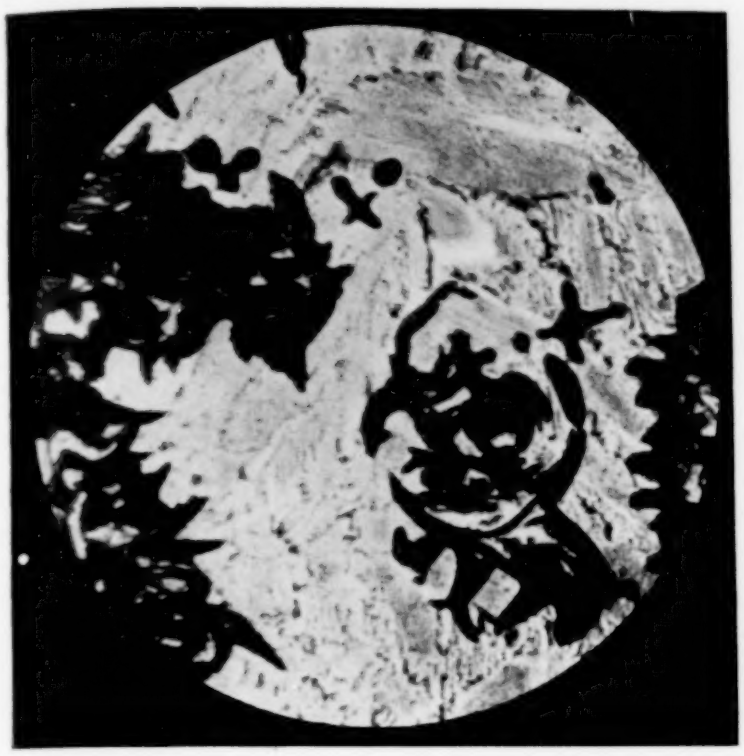


Fig. 1.
Kohlenstoff 4.4%.
Abgeschreckt bei 1160°.
Das Eutektikum nimmt $^2/_3$ der ganzen Schliffläche ein.

Vergröß. 66.

Vor dem Ätzen.

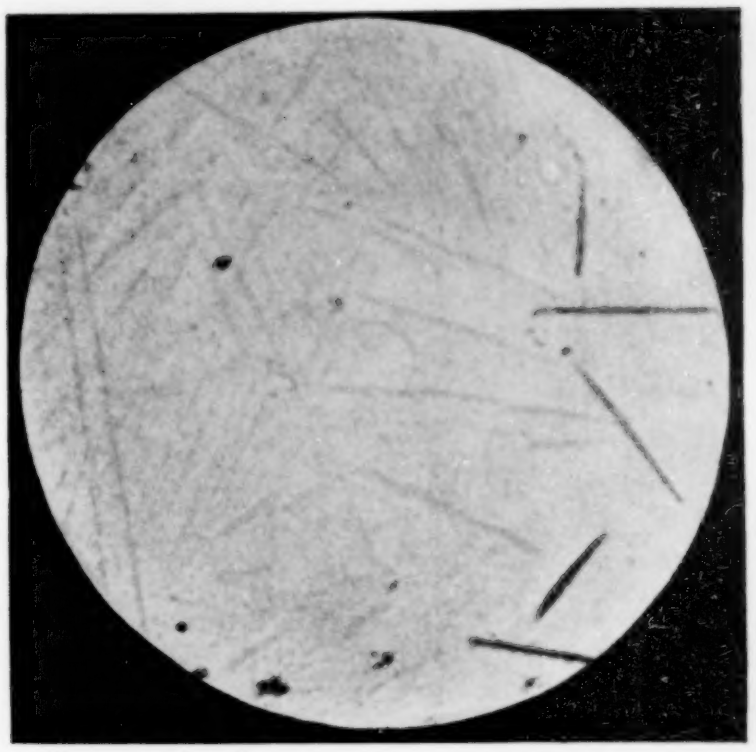


Fig. 2.
Kohlenstoff 4.58%.
Abgeschreckt bei 1650°.
Bei dem Vorsprunge *b* (siehe Fig. 9 Tab. IX).

Vergröß. 100.

Nach dem Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).

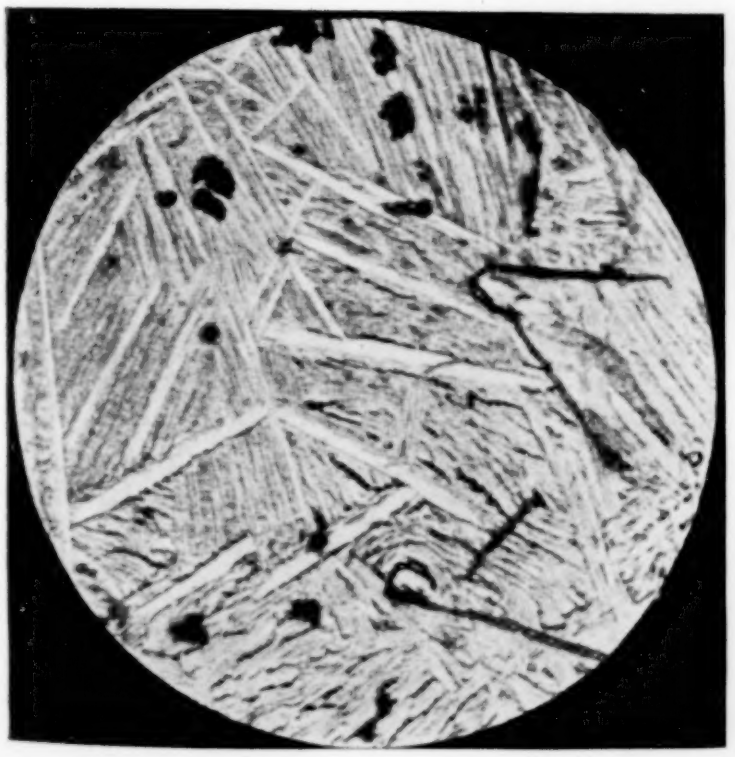


Fig. 3.

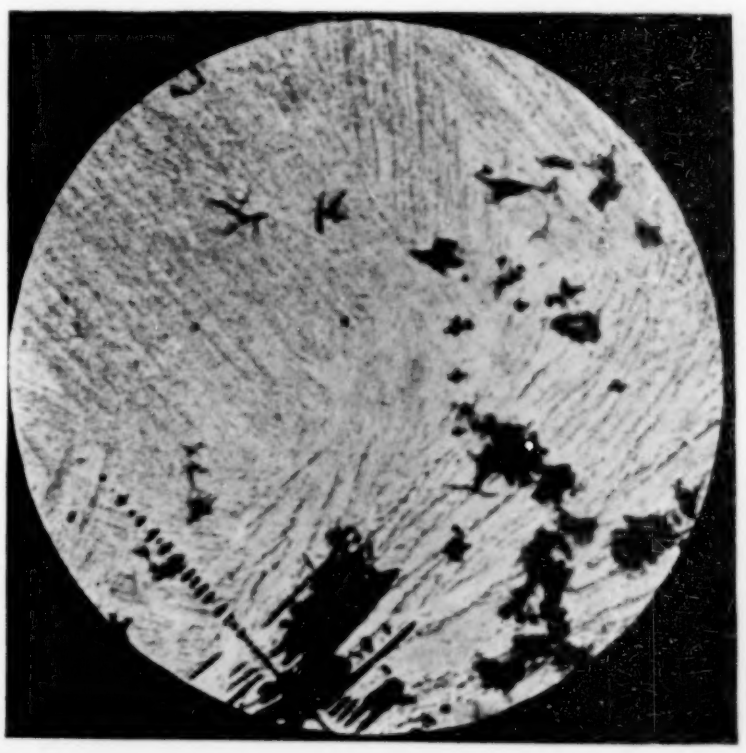


Fig. 4.

Kohlenstoff 4.58%.

Dieselbe Stelle wie auf Fig. 2.
Primärer Zementit und FeC-Pfeile.

Bei der Grundfläche *c*, *d*.
Ein Dendrit und Fe_4C-Anhäufungen.

Vergröß. 100.

Nach Ätzen mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).

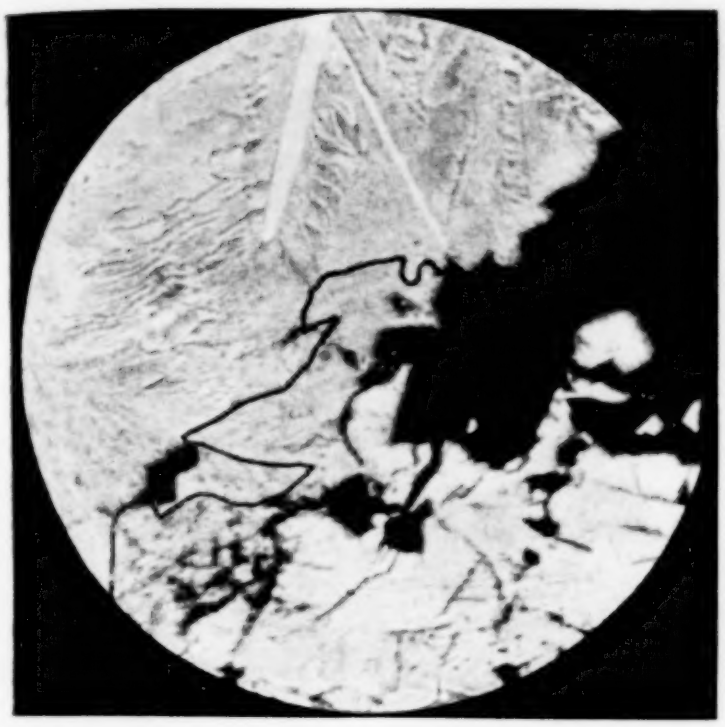


Fig. 1.
Kohlenstoff 5.5%.
Tropfen abgeschreckt während der Eruption (1140°).
Die Grenze zwischen der Oberfläche des Tropfens und dem ausgeflossenen Metalle ist mit Tusche gezogen. (Zementitpfeile.)

Nach Ätzen mit 4%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung.

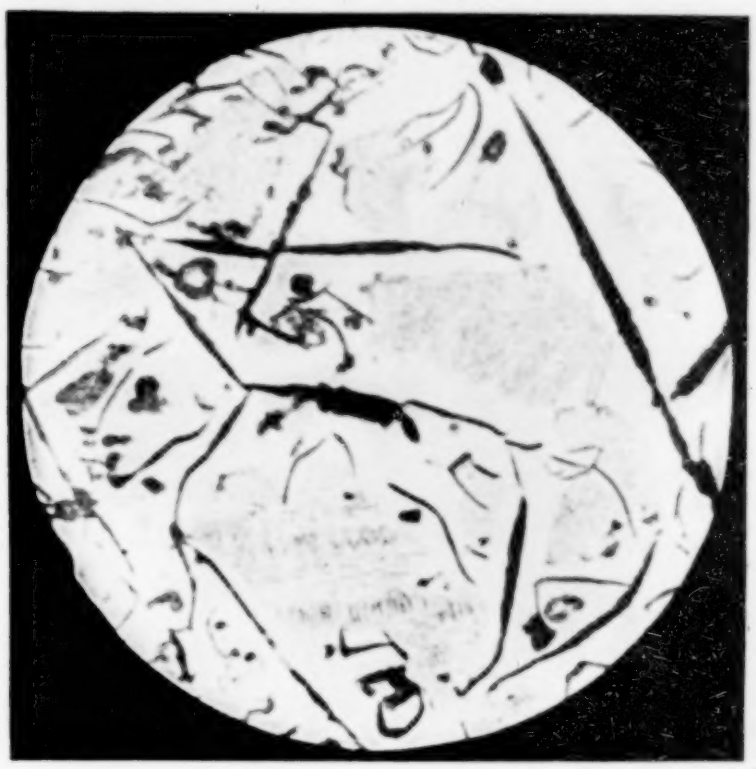


Fig. 2.
Kohlenstoff 4.81%.
Abgeschreckt bei 1120°.
Kristallite Fe_4C mit den Resten der FeC-Pfeile.
Beginn des Zerfalls Fe_4C (siehe Fig. 2, Tafel V).

Vergröß. 100.

Geätzt mit verdünnter HNO_3 (1 : 4).



Fig. 3.
Kohlenstoff 5.3%.
Tropfen abgeschreckt von 1700° auf 1600°.
FeC-Pfeile, umgeben von Fe_4C.

Geätzt mit alkoh. Pikrinsäurelösung während 12 Minuten.



Fig. 4.
Kohlenstoff 6.73%.
Abgeschreckt bei 1100°.
Äußerer Teil des Gußstücks.
Der Zerfall von Fe_4C ist fortgeschritten.

Vergröß. 100.

Die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber.

Ihre Kristallformen und genetischen Beziehungen.

Von

E. T. Allen und J. L. Crenshaw.

Mikroskopische Untersuchung von H. E. Merwin.[1]

Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

Die Wissenschaft der Mineralgenese im vollen Umfange umfaßt nicht nur die Kenntnis der Grenzbedingungen, außerhalb deren ein Mineral nicht existieren kann, sondern auch die Kenntnis der besonderen Vorgänge innerhalb dieser Grenzen, durch welche das Mineral tatsächlich in der Erdkruste gebildet worden ist. Über die erste Hälfte des Problems, nämlich die Grenzbedingungen — die allgemeinen Beziehungen der Zusammensetzung, der Temperatur und des Druckes — ist man ziemlich im klaren, insofern es sich dabei um Gleichgewichtserscheinungen handelt. Bei Gleichgewichtsuntersuchungen werden instabile Formen jedoch gewöhnlich übersehen oder vermieden, und doch müssen sie bei der Betrachung der Entstehung der Mineralien berücksichtigt werden, weil viele Mineralien instabile Formen sind. Sie unterscheiden sich von den den Chemikern am besten bekannten instabilen Formen durch ihre größere Trägheit; in der Tat scheinen sie oft bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt haltbar zu sein, wenngleich eine Potentialdifferenz zwischen ihnen und den wirklich stabilen Formen vorhanden ist. Für instabile Formen läßt sich eine obere Temperaturgrenze festsetzen, oberhalb welcher sie nicht existieren können. Diese findet man experimentell durch Bestimmung der niedrigsten Temperatur, bei welcher unter ungünstigsten Bedingungen Umwandlung in die stabile Form eintritt. Wir sagen „unter den ungünstigsten Bedingungen", weil die Natur des Systems, in dem das Mineral die Umwandlung erleidet, deren Geschwindigkeit in erheblichem Maße beeinflußt. Erhitzen allein, ohne Zusatz eines lösenden Stoffes, ist im allgemeinen

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

die für die Umwandlung ungünstigste Bedingung. Die Geschwindigkeit der Reaktion würde dann ein Minimum sein, und die Temperatur, bei der sie zuerst merklich wird, würde die obere Grenze des Existenzbereiches des Minerales darstellen, oberhalb derer es nie gebildet werden kann.[1] Diese Temperatur ist offenbar kein scharfer Punkt, aber sie bildet wenigstens in einigen Fällen eine wertvolle geologische Grenze.

Der Einfluß des Druckes auf umkehrbare Änderungen ist im allgemeinen in Systemen ohne Gasphase gering, wenngleich er bei Mineralien, die in großen Tiefen gebildet werden, erheblich sein kann. Bei Systemen mit Gasphase liefert uns das Massenwirkungsgesetz einen Führer über den Einfluß des Druckes. Es mag hier als Beispiel erwähnt werden, daß bei der Bildung von Sulfiden durch Schwefelwasserstoff eine Anderung des Druckes nur die Menge, nicht aber die Natur der festen Phase ändert; und wenn sie auch die Konzentration des Metalles des Sulfids in der flüssigen Phase bedingen würde, so ist die absolute Größe der Änderung in den meisten Fällen sehr klein wegen der tatsächlichen Unlöslichkeit der meisten Mineralsulfide. Verhältnismäßig lösliche Sulfide, wie Zinksulfid, sind Ausnahmen.

Eine umfassende Kenntnis der notwendigen oder sogar der hinreichenden Bedingungen der Zusammensetzung bei der Entstehung der Mineralien wird begrenzt durch unser geringes Wissen von den chemischen Affinitäten. In der Praxis müssen wir zufrieden sein mit der Untersuchung der Systeme, die wegen ihrer Einfachheit oder wegen ihrer Bedeutung für Naturerscheinungen besonders aussichtsreich sind. Die Arbeitsweise wird wesentlich bedingt sein durch die Klasse von Mineralien, welche wir zu untersuchen haben; d. h. wenn wir ein magmatisches Mineral betrachten, so ist das Gestein, dessen Bestandteil es bildet, zum Teil ein Führer für die Zusammensetzung der Lösung, aus der es kristallisierte, wenngleich man nicht vergessen darf, daß wichtige flüchtige oder lösliche Bestandteile während der Gesteinsbildung entwichen sein können. Der beste Weg, um über die Entstehung eines derartigen Minerales Licht zu erhalten, ist ohne Zweifel die Untersuchung des Verhaltens der aus den Komponenten, die wir in dem Gestein finden — im allge-

[1] Instabile Formen können bisweilen im Laboratorium bei Temperaturen erhalten werden, wo eine kleine Störung ausreichend ist, um ihre Umwandlung zu bewirken. Aber es ist kaum zu vermuten, daß etwas derartiges in der Natur vorkommt.

meinen Oxyde — hergestellten Systeme. Wenn jedoch das fragliche Mineral aus Adern stammt, so haben wir keine ähnliche Andeutung über die Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung. Noch weisen alle Gründe darauf hin, daß die Lösung eine wässerige gewesen ist, und daß die Elemente, die das Mineral aufbauten, gewöhnlich in komplizierteren Formen vorhanden waren als in den magmatischen Lösungen. So mag der Schwefel eines Sulfids ursprünglich als Schwefelwasserstoff, als lösliches Sulfid, als Sulfat oder in noch komplizierteren Formen vorhanden gewesen sein, während das Metall ohne Zweifel in Form irgend eines Salzes vorlag. Während wir nun wertvolle chemische Aufklärung durch die Untersuchung von Systemen aus Schwefel und den verschiedenen Metallen erhalten können, würde sie uns für die Aufhellung geologischer Vorgänge wenig nützlich sein. Um die Zusammensetzung der Systeme zu ermitteln, aus denen sich die Adermineralien gebildet haben, müssen wir uns eher auf unsere Kenntnis von der Zusammensetzung der Quellen- und Grubenwässer, sowie auf die allgemeinen chemischen Grundsätze stützen. Gleichzeitig läßt sich wichtige Hilfsaufklärung erlangen durch die Untersuchung anderer Systeme, die besonders für den betrachteten Fall geeignet sind.

Die Bestimmung des geologischen Teiles der Mineralbildung könnte ganz dem Geologen überlassen bleiben; aber es wird jedem einleuchten, daß sich entschiedene Vorteile ergeben, wenn diese Fragen zwischen den Arbeitern im Laboratorium und den auf freiem Felde Tätigen besprochen werden, wodurch wechselseitige Anregung und Kritik hervorgerufen wird, so daß die Schlüsse einen größeren Grad von Sicherheit erlangen.

Die notwendigen und ausreichenden Bedingungen für die Bildung der Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber, die auf den folgenden Seiten mitgeteilt werden, sind ausgearbeitet worden unter Mitwirkung einiger Mitglieder des U. S. Geological Survey bei geologischen Fragen, die an den betreffenden Stellen erwähnt werden sollen.

I. Die Sulfide des Zinks: Sphalerit (Zinkblende) und Wurtzit.

Das Sulfid des Zinks kommt kristallisiert in der Natur in zwei verschiedenen Formen vor: als gewöhnlicher Sphalerit oder Zinkblende, regulär kristallisiert, und als verhältnismäßig seltener Wurtzit, der dem hexagonalen System angehört. Beide sind in

reinem Zustand durchsichtig und strohfarbig;[1] sie unterscheiden sich voneinander und von amorphem Zinksulfid durch Gegenwart oder Fehlen der Doppelbrechung,[2] sowie durch die Größe ihrer Refraktionsindizes. Diese Konstante ist für Sphalerit 2.37, also im Natriumlicht etwas geringer, als der Index des Wurtzit für den in der vertikalen Achse schwingenden Strahl, während der andere Index dieses Minerales 2.35 ist (MERWIN). Diese Eigenschaften wurden an einem sehr reinen natürlichen Sphalerit von Sonora (Mexiko) und an Wurtzit, der aus diesen durch Erhitzen auf geeignete Temperatur hergestellt war, ermittelt. Die Analyse des Minerales ergab folgende Werte:

Zn	= 66.98 %
Fe	= 0.15 %
S	= 32.78 %
	99.91 %

Das spezifische Gewicht der beiden Mineralien wurde gleichfalls an demselben Material nach der Pyknometermethode bei 25° bestimmt.

Tabelle 1.

Spezifische Gewichte von Sphalerit und Wurtzit.

Sphalerit[3]			Wurtzit	
I. Sonora (Mex.)	II. Derselbe Fundort		Geb. durch Erhitzen v. Sphalerit	
Mineral bei 25° / Wasser bei 25°	Mineral bei 25° / Wasser bei 25°	Mineral bei 25° / Wasser bei 4°	Mineral bei 25° / Wasser bei 25°	Mineral bei 25° / Wasser bei 4°
4.101	4.103		4.098	
4.102	4.102		4.100	
4.100	4.102		4.098	
4.099			4.098	
4.101			4.100	
Mittel 4.100	4.102	4.090	4.099	4.087

Es scheint aus diesen Daten hervorzugehen, daß die spezifischen Gewichte von Sphalerit und Wurtzit identischer Zusammensetzung

[1] Die Blende von FRANKLIN, N. J. und von NORDMARK, Schweden, werden als rein weiß beschrieben (DANA, Textbook of Mineralogy, 1906, S. 59). Unsere reinsten synthetischen Produkte sind alle strohfarbig gewesen.

[2] Wegen einer interessanten Abweichung von Isotropie bei amorphen Stoffen siehe den mikroskopischen Teil dieser Arbeit S. 174.

[3] Für die Bestimmungen an Probe I kamen nur 6.5 g zur Anwendung; für die Messungen an II standen 13 g zur Verfügung und diese Werte sind demnach zuverlässiger.

nahezu dieselben sind, daß aber diese Größe beim Wurtzit ganz wenig geringer ist.

Enantiotrope Beziehung zwischen Sphalerit und Wurtzit.

Wenn Sphalerit auf etwa 1100° erhitzt und mit mäßiger Geschwindigkeit, d. h. bis auf 100° in 2 Stunden abgekühlt wird, so zeigt die mikroskopische Prüfung, daß er vollständig in Wurtzit[1] übergeführt ist. Die Erhitzungskurve jedoch zeigt keinen Knick,

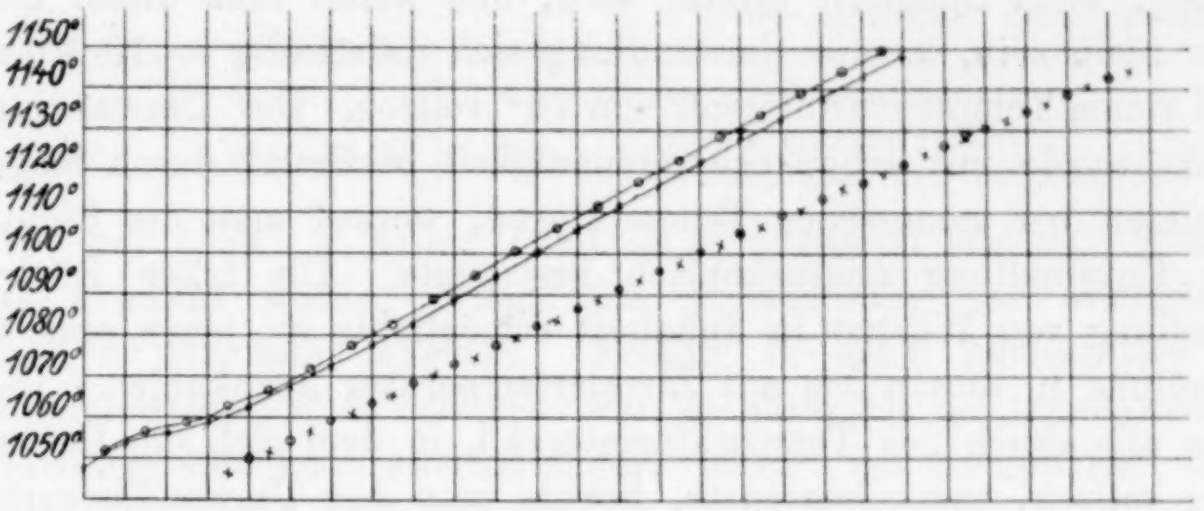


Fig. 1.

Erhitzungskurven für Sphalerit und Wurtzit in der Nähe ihres Umwandlungspunktes. ×× Sphalerit, ⊙⊙ Wurtzit.

welcher andeutet, daß eine Wärmetönung die Umwandlung begleitet hätte. Eine sehr sorgfältige Prüfung dieses Punktes wurde folgendermaßen ausgeführt:[2] Zwei kleine zylindrische Tiegel, von denen der eine 10 g Sphalerit und der andere 10 g Wurtzit enthielt, und die beide mit einem kalibrierten Thermoelement versehen waren, wurden nebeneinander in demselben Ofen erhitzt und die Temperatur der beiden Elemente abwechselnd jede $^1/_2$ Minute abgelesen. Aus den beiden Kurven in Fig. 1 erkennt man, daß die des ersten Paares praktisch parallel laufen, die des zweiten Paares durchaus identisch sind, d. h. die Temperaturen der beiden Tiegel lagen wegen ihrer Stellung im Ofen im zweiten Falle etwas näher beieinander. Kein Kurvenpaar zeigt ein Zurückbleiben der einen Kurve hinter der anderen, woraus sich Aufnahme oder Entwickelung von Wärme bei einem der Stoffe ergeben würde.

---

[1] I. Weber erhitzte kleine Platten von Sphalerit in einer Bunsenflamme und kühlte schnell ab. Er fand, daß sie anisotrop geworden waren, *Z. f. Kryst.* **44** (1908), 212. Biltz sprach die Ansicht aus, daß Sphalerit sich ohne Sublimation in Wurtzit umwandeln kann, *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 273.

[2] Siehe W. P. White, *Am. Journ. Sci.* **28** (1909), 488.

Das von den Kurven eingeschlossene Temperaturintervall ergibt sich durch Vergleich mit dem Folgenden als oberhalb des wahren Umwandlungspunktes liegend. Es wurde jedoch durch Versuche gefunden, daß die Umwandlung einer Hysteresis ausgesetzt ist, und beim verhältnismäßig schnellen Erhitzen in diesem Intervall stattfindet. Die Reaktion Sphalerit ⇌ Wurtzit erwies sich durch längere Erhitzungsversuche bei ausgewählten Temperaturen als umkehrbar (s. unten), und deswegen muß eine Wärmeaufnahme stattfinden, wenn Sphalerit erhitzt wird, und weiter muß dieser Effekt sehr klein sein, da die Umwandlung sich vollständig in 10 Minuten und einem Temperaturintervall von 70° vollzog. Der Umwandlungspunkt wurde mit erheblicher Genauigkeit bestimmt durch längeres Erhitzen bei gemessenen Temperaturen, worauf man die Richtung der Umwandlung mikroskopisch bestimmte. Die träge Rückverwandlung von Wurtzit in Sphalerit ermöglichte es, jenen ohne Umwandlung in diesen bis auf Zimmertemperatur abzukühlen. Indem man allmählich das Temperaturintervall, in dem sich die Umwandlung vollzog, enger begrenzte, konnte man den Umwandlungspunkt auf 5° bestimmen.

Der für den größten Teil dieser Untersuchung benutzte Apparat[1] bestand aus einem Rohr aus Berliner Porzellan von 25 mm innerem Durchmesser und 500 mm Länge, das an einem Ende geschlossen und innen und außen glasiert war. Das vertikal aufgestellte Rohr wurde oben durch einen doppelt durchbohrten Graphitdeckel geschlossen. Durch die mittlere Öffnung ging ein glasiertes Rohr aus Marquardtmasse von 5 mm innerem Durchmesser, das gleichfalls am unteren Ende geschlossen war und das Thermoelement schützte. Am geschlossenen Ende waren ein oder mehrere kurze geschlossene Röhren von derselben Größe und aus demselben Material angebracht, die das Zinksulfid in Form von grobem Pulver enthielten. Das große Gefäßrohr wurde von einem Strom trockenem Schwefelwasserstoff durchstrichen, der durch ein zweites an beiden Enden offenes Marquardtrohr eintrat. Die Erhitzung erfolgte durch einen Widerstandsofen, der den Zylinder umgab.

Das Thermoelement, welches für die endgültigen Temperaturmessungen diente, wurde nach deren Beendigung mit dem Schmelzpunkt des Silbers (960°) geeicht.

Der Umwandlungspunkt von Zinksulfid kann demnach zwischen

[1] Allen, Crenshaw, Johnston, *Amer. Journ. Sci.* **33** (1912), 195; *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 230.

Tabelle 2.

Umwandlung von reinem, natürlichem Zinksulfid.

Nr.	Zeit	Temp. in MV.	Temp. in Grad C	Resultat
1	4 Std.	9950 El. A.	1037	Wurtzit unverändert Sphalerit ca. $^1/_3$ umgewandelt
2	$3^1/_4$ „	9650 El. A.	1011	Sphalerit unverändert
3	4 „	9850 El. A.	1028	„ etwas umgewandelt
4	$4^1/_4$ „	9800 El. A.	1024	„ sehr wenig verändert
5	$3^3/_4$ „	9750 El. A.	1020	Wurtzit schwach, wenn überhaupt umgewandelt Sphalerit unverändert
6	$9^1/_3$ „	9700 El. A.	1015	Sphalerit unverändert Wurtzit zum Teil umgewandelt

1015° und 1024°, d. h. bei $1020° \pm 5°$ angesetzt werden. Wie bereits erwähnt wurde, erfolgt die Umwandlung von Wurtzit in Sphalerit nur sehr langsam. Anstatt in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff zu erhitzen, war es natürlich bei langdauernden Erhitzungsversuchen zweckmäßiger, einen Vakuumapparat anzuwenden.[1]

Bei 800° zeigte sich am Wurtzit in 4 Stunden keine merkliche Änderung. Es erforderte eine 66 stündige Erhitzung auf 800—900°, um das Mineral vollständig in Sphalerit umzuwandeln. Bei einer Wiederholung des Versuches waren 48 Stunden für die Umwandlung bei 850—900° und 40 Stunden bei 850—950° erforderlich. Bei diesen Versuchen benutzten wir sowohl den Wurtzit, der sich durch Erhitzen von reinem natürlichem Sphalerit gebildet hatte, sowie natürliche Wurtzitkristalle von der Hornsilbermine in der Nähe von Frisco, Beaver Co., Utah, das sich in derselben Weise verhielt.

Einfluß von Eisen auf den Umwandlungspunkt von Zinksulfid.

Es ist bekannt, daß das natürliche Zinksulfid fast stets Eisensulfid (FeS) enthält, und zwar bisweilen bis zu 20% oder mehr. Der Einfluß dieser gewöhnlichen Verunreinigung auf den Umwandlungspunkt schien nicht ohne Interesse zu sein, und deswegen wurden verschiedene eisenhaltige Sphalerite, die nur kleine Mengen anderer Verunreinigungen enthielten, sorgfältig analysiert und thermisch geprüft.

Ferrosulfid erniedrigt den Umwandlungspunkt von Sphalerit erheblich, wie die Zahlen in Tabelle 3 zeigen. Aus der Fig. 2 er-

[1] Allen, Crenshaw, Johnston, *Amer. Journ. Sci.* **33** (1912), 210; *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 244.

Tabelle 3.

Einfluß von Eisen auf die Umwandlungstemperatur von Sphalerit.

		I	II	III	IV	V
Fundort		Sonora (Mexiko) in %	Schottland in %	Guipuzcoa (Spanien) in %	Queensland (Australien) in %	Breitenbrunn (Sachsen) in %
Verunreinigungen	Quarz	0.33	—	—	—	—
	Pyrit	—	—	—	—	3.0
	Kupfer	—	0.13	0.22	—	0.10
	Mangan	—	—	Spur	0.20	1.05
Prozentgehalt an Eisen		0.15	1.43	5.47	10.8	17.06
Umwandlungstemperatur		1020°	998°	955°	919°	880°

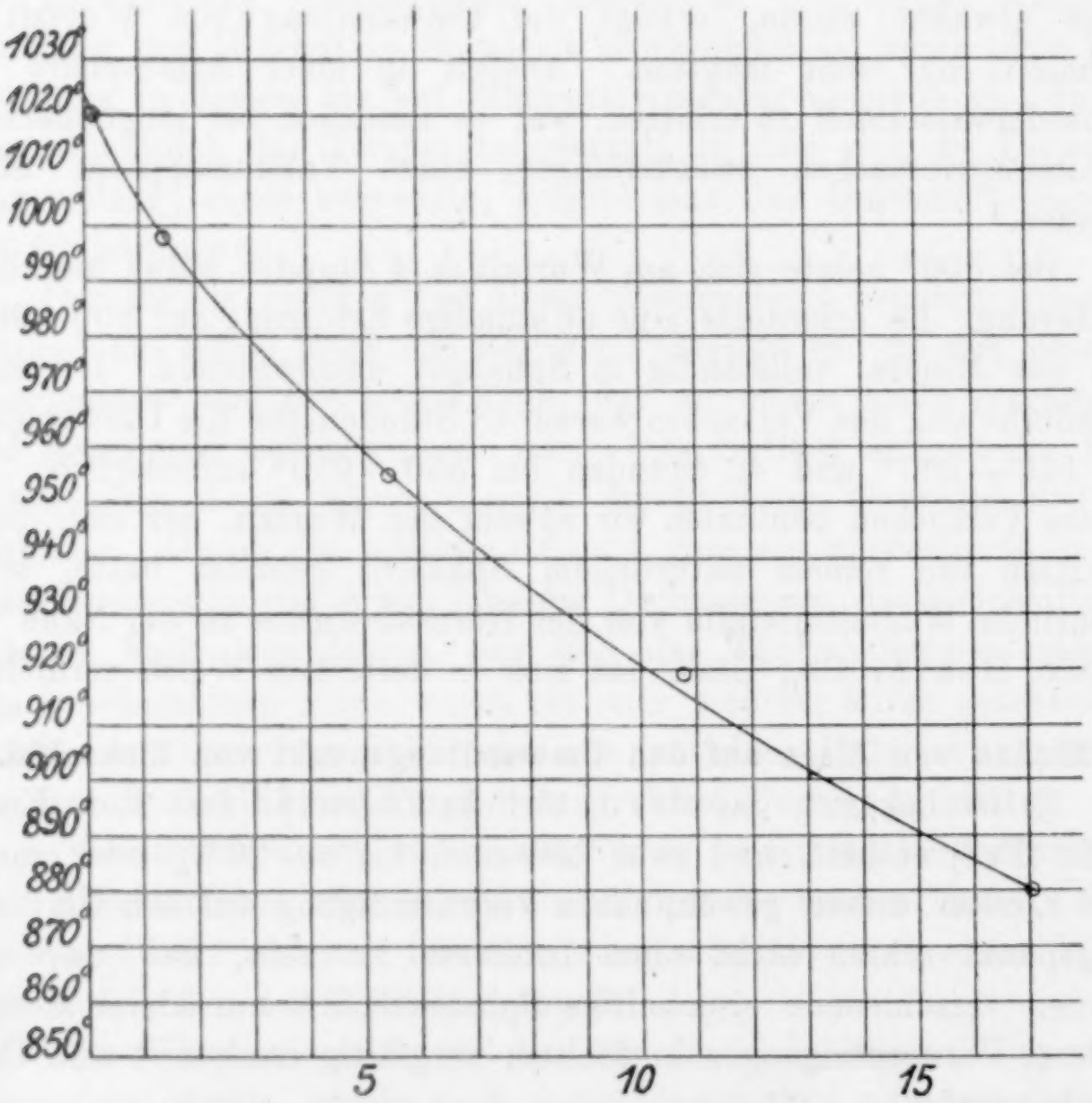


Fig. 2.

Einfluß von Eisen auf die Umwandlungstemperatur von Sphalerit.

kennt man, daß beim Aufzeichnen der Umwandlungstemperatur gegen den Eisengehalt eine ziemlich regelmäßige Kurve entsteht. Es ist

jedoch zu erwähnen, daß Blende, welche andere Verunreinigungen außer Eisensulfid enthält, nicht immer einen niedrigeren Umwandlungspunkt zeigt als reiner Sphalerit. So wurde eine Blende von Oporto (Portugal) mit 7.43 % Eisen, 0.68 % Cadmium und Spuren Blei und Silber wiederholt geprüft und ergab einen Umwandlungspunkt von 1035°, im Vergleich zu 1020° bei reinem Sphalerit.

Die spezifischen Gewichte dieser Blenden wurden alle bestimmt und daraus die spezifischen Volumina berechnet.

Tabelle 4.

Einfluß von Eisensulfid auf das spezifische Gewicht von Sphalerit.

	I	II	III	IV	V
Fundort	Sonora (Mexiko) in %	Schottland in %	Guipuzcoa (Spanien) in %	Queensland (Australien) in %	Breitenbrunn (Sachsen) in %
Prozentgeh. an Eisen	0.15	1.43	5.47	10.8	17.06
Spez. Gew. bei 25°	4.102	2.091	4.035	3.99 [2]	3.970
Spez. Gew. korr.			4.042 [1]		3.946 [3]
Dichte $\frac{\text{Mineral b. } 25°}{\text{Wasser bei } 4°}$	4.090	4.079	4.030	3.98	3.935
Spez. Volumen	0.2444	0.2451	0.2481	0.2513	0.2541

Die Verunreinigungen in diesen Blenden sind alle gering mit Ausnahme von Nr. 5, und wir sind sicherlich berechtigt, die Dichten für Quarz und Pyrit bei 3 und 5 zu korrigieren, da diese Verunreinigungen nur mechanisch beigemengt sind. Die in Fig. 3 aufgezeichneten spezifischen Volumina zeigen eine fast geradlinige Beziehung. Die gestrichelte Linie auf der Zeichnung ist durch die spezifischen Volumina von ZnS und FeS gezeichnet.[4] Wenn wir diese mit dem Ort der wirklich gefundenen spezifischen Volumina der natürlichen Blenden vergleichen, so ergibt sich, daß die Lösung von Ferrosulfid durch Sphalerit (ZnS) durch eine merkliche Ausdehnung gekennzeichnet ist.

Über das Verhalten der Brechungsindizes dieser Lösungen siehe den mikroskopischen Teil.

---

[1] Korr. für 0.33 % Quarz vom spez. Gew. 2.65 (s. Tabelle 3).

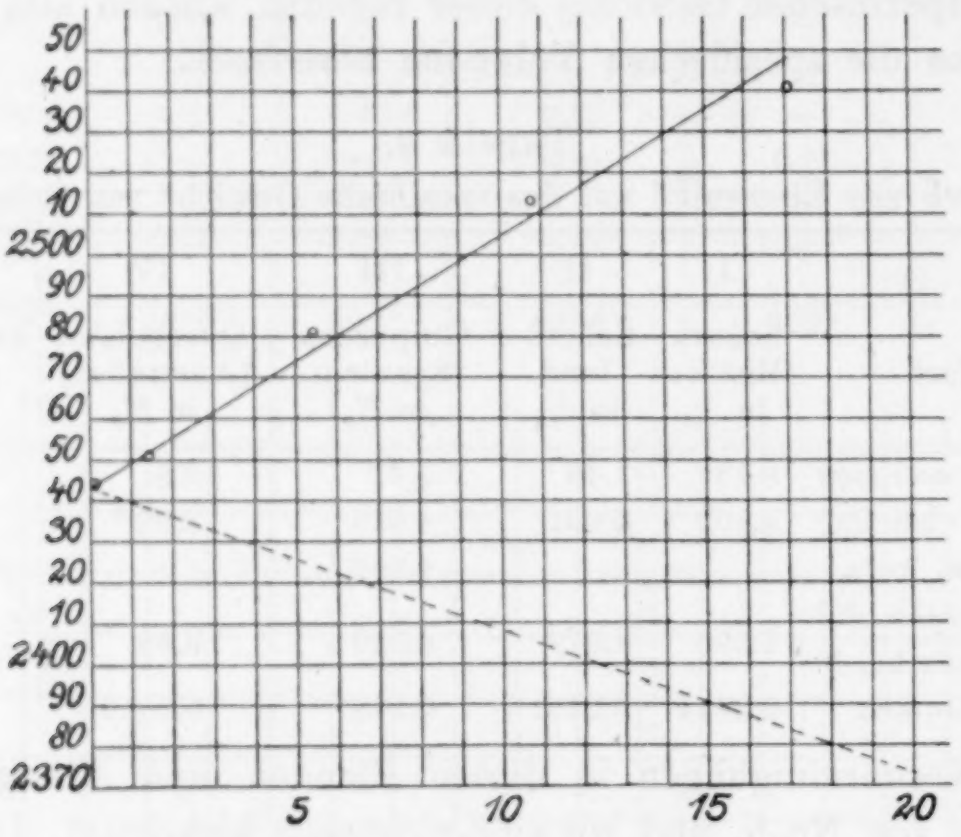
[2] Nur 3.5 g standen für die Bestimmung zur Verfügung; deswegen ist die Zahl nur auf 2 Dezimalen mitgeteilt.

[3] Korr. für 3 % Pyrit vom spez. Gew. 5.02 (s. Tabelle 3), von dem es durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure in Kohlendioxydatmosphäre getrennt wurde.

[4] Siehe Allen, Crenshaw u. Johnston, *Amer. Journ. Sci.* **33** (1912), 198; *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 233.

Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Umwandlung von ZnS.

Wenn Wurtzit in einer Umgebung von geschmolzenem Natriumchlorid erhitzt wird, so verwandelt es sich viel schneller in Sphalerit als beim Erhitzen im Vakuum oder in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff. Es verwandelte sich nicht nur der Wurtzit im festen



Prozentgehalt an Eisen.

Fig. 3.

Einfluß von Eisen auf das spez. Volumen von Sphalerit.

Zustand, sondern es bildeten sich auch neue Dodekaeder mit dem Brechungsexponenten 2.37. Da die Oberfläche des Salzes gegen die Luft nicht abgeschlossen war, fand sich etwas Zinkoxyd mit niedrigerem Brechungsexponenten als Wurtzit mit Hilfe des Mikroskopes. Die wässerige Lösung des Natriumchlorids gab deutlich die Reaktionen von Zink und Sulfat. Dieses deutet darauf, daß die Reaktion $2NaCl + ZnS = ZnCl_2 + Na_2S$ stattfindet. Die Umkehrung der Reaktion in den kälteren Teilen der Beschickung mag die Abscheidung der Kristalle veranlaßt haben, die bei dieser Temperatur die stabile Form sind. In einem Platinrohr, das gegen Luft durch einen langsamen Strom von Kohlendioxyd geschützt war, wurde Wurtzit fast vollständig in 30 Stunden in Sphalerit verwandelt, und man erhielt ausgezeichnete Dodekaeder. Reines amorphes Zinksulfid kristallisierte in 46 Stunden aus demselben Lösungsmittel in noch größeren Kristallen. Die Temperatur bei all diesen Versuchen lag

dem Schmelzpunkt von Natriumchlorid sehr nahe, nämlich etwas oberhalb 800°. SCHNEIDER[1] stellte kristallisiertes Zinksulfid dar durch Erhitzen von einem Teil trockenen, amorphen Zinksulfid mit 12 Teilen Kaliumkarbonat und 12 Teilen Schwefel. Eine Wiederholung dieses Versuches bestätigte SCHNEIDERS Angabe. Auf diesem Wege wurden bei 400° größere Kristalle erhalten als aus Natriumchlorid. Man beobachtete sowohl Dodekaeder wie Tetraeder.

Thermisches Verhalten von ZnS oberhalb seines Umwandlungspunktes.

CUSSAK[2] gibt an, daß Zinksulfid bei 1064° schmilzt. Kein anderer Beobachter hat bisher den Schmelzpunkt von Zinksulfids bestimmt, wenngleich mehrere Wurtzit als Sublimationsprodukt erhalten haben.[3] Die Ergebnisse von HAUTEFEUILLE sind von besonderem Interesse, da er gut charakterisierte hemimorphe Kristalle, wie die natürlichen, beim Sublimieren von Zinksulfid aus einer Lage Tonerde beobachtete. Wir fanden, daß Zinksulfid bei 1000° so flüchtig ist, daß sich in wenigen Stunden kleine Kristalle von Wurtzit ergeben. Mehrere Gramm sublimierten in gut ausgebildeten Kristallen von beträchtlicher Größe zwischen 1200 und 1300°. Wir beobachteten unter keinen Umständen bei Atmosphärendruck ein Schmelzen. Es wurde der Versuch gemacht, ein Rohr mit Zinksulfid schnell in einen auf 1550° erhitzten Ofen hineinzustecken. Man nahm an, daß, wenn diese Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes lag, die Zerstörung der Kristallstruktur schneller erfolgen würde als die Verflüchtigung. Es fand sich aber keine sichere Andeutung von Schmelzen.

Zinksulfid aus wässerigen Lösungen.

Auf den vorhergehenden Seiten ist gezeigt worden, daß Zinksulfid in zwei enantiotropen Formen auftritt: β-ZnS oder Sphalerit, welches unter 1020° stabil ist, und α-ZnS oder Wurtzit, das oberhalb 1020° stabil ist. Trotzdem kann sowohl dieses wie auch jenes bei verhältnismäßig tieferen Temperaturen aus wässerigen Lösungen kristallisiert erhalten werden, und die notwendigen Bedingungen für die Bildung dieser beiden Formen sind für die chemische Geo-

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] 8 (1874), 33.

[2] *N. J. Min.* **1899** I, Referat 196.

[3] DEVILLE u. TROOST, *Compt. rend.* **52** (1861), 920. — SIDOT, *Compt. rend.* **62** (1866), 999; **63** (1866), 188. — HAUTEFEUILLE, *Compt. rend.* **93** (1881), 824. — MOURLOT, *Compt. rend.* **123** (1896), 54. — BILTZ, l. c.

logie von höchstem Interesse. Zinksulfid ist überraschend schwierig unter 200° zu kristallisieren, und man kann mit Sicherheit sagen, daß bisher weder Sphalerit noch Wurtzit auf nassem Wege erhalten worden sind.

Sphalerit aus wässerigen Lösungen.

Mehrere Forscher geben an, Sphalerit aus wässerigen Lösungen erhalten zu haben. Baubigny[1] soll Blende durch Erhitzen einer sauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Zinksulfatlösung auf 80° im geschlossenen Rohr erhalten haben. Wir haben mehrere Produkte auf ähnliche Weise hergestellt, aber keines von ihnen hat einen Brechungsindex besessen, der höher war als 2.25, welcher für amorphes Zinksulfid charakteristisch ist.

Villiers[2] gibt an, daß der Niederschlag aus alkalischen Zinklösungen, den Schwefelwasserstoff hervorruft, und der gewöhnlich amorph erscheint, durch gewisse Einflüsse, z. B. durch Gegenwart eines großen Überschusses von Ammoniumchlorid in der Fällungsflüssigkeit kristallisiert erhalten werden kann. Auch Wärme führt den gelatinösen Niederschlag in einen deutlich körnigen Zustand über, in welchem er wahrscheinlich kubisch ist, wenngleich er keine Anzeichen von Kristallform zeigt, weil er eine entschieden geringere Löslichkeit besitzt als die zuerst gebildete gelatinöse Masse. Niederschläge, die wir auf diese Weise erhielten, waren gleichfalls amorph.

Stanek[3] glaubte ein kristallisiertes Produkt erhalten zu haben beim Erhitzen von amorphem Zinksulfid mit farblosem Ammoniumsulfid auf 150—200° im geschlossenen Rohr.

Senarmont[4] gibt an, daß er beim Erhitzen des amorphen Sulfids in geschlossenen Rohren mit Schwefelwasserstoff unter einem Druck von mehreren Atmosphären Blende erhalten habe. Die zuletzt genannten Forscher (Stanek und Senarmont) geben keine Beweise für ihre Angaben, ausgenommen das Aussehen des Produktes. Ihre von uns mehrfach wiederholten Versuche lieferten nur amorphes Sulfid. Unter dem Mikroskop konnte man keine Kristallgrenzen erkennen, und wenn die Körner so grob waren um eine Messung zu gestatten, so zeigten sie einen Brechungsexponenten von 2.2—2.3 anstatt 2.37. Nachdem wir unseren Zweck nach keiner der in der Literatur angegebenen Methoden erreichen konnten, arbeiteten wir

[1] Fouquee u. Levy, Synthèse des Min. et Roches, Paris 1882, p. 298.
[2] *Compt. rend.* **120** (1895), 189 u. 498.
[3] *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 117.
[4] *Ann. Chim. Phys.* **32** (1851), 129.

mit Alkalisulfiden in geschlossenen Rohren, wobei wir fanden, daß nur amorphe Produkte erhalten wurden, und wenn die Röhren lange Zeit oder auf höhere Temperatren (250° und darüber) erhitzt wurden, so waren sie so heftig angegriffen, daß man das Verfahren bald verließ. Inzwischen wurden andere Methoden untersucht.

Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Zinksalze.

Unser Erfolg bei der Anwendung von Thiosulfat zur Darstellung der Quecksilbersulfide gab uns einige Hoffnung, daß dies Material sich auch hier bewähren würde. Natriumthiosulfat im Überschuß zeigt in der Kälte keine Wirkung[1] auf Zinksalze, beim Erhitzen auf 100° wird jedoch das Zink quantitativ in dichter Form ausgefällt und erscheint unter dem Mikroskop in sphärischen Aggregaten; es ist jedoch amorph; wenngleich in einem Falle schwache Doppelbrechung, wie beim Wurtzit, vorhanden zu sein schien, war doch der Brechungsindex zu niedrig.

Die Hauptreaktion läßt hier nur neutrale Produkte entstehen; durch eine Nebenreaktion jedoch bildet sich gewöhnlich etwas Schwefeldioxyd. Die Reaktion ist dieselbe wie bei Ferrosalzen[2] mit Überschuß von Thiosulfat, und wurde auch in derselben Weise ausgeführt; d. h. gewogene Mengen wurden in gelöster Form in Glasrohre gebracht, die man luftleer pumpte, verschloß und auf bestimmte Temperaturen erhitzte. Nach Kühlen wurde der Niederschlag filtriert und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Schwefel darin wurde durch Schwefelkohlenstoff entfernt. Das Filtrat wurde auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und gemessene Teile davon auf Zink, freie Säure und schließlich auf unverändertes Thiosulfat mit Jodlösung unter-

Tabelle 5.

Einwirkung $Na_2S_2O_3$ auf Zinksalze.

Nr.	$ZnSO_4 . 7H_2O$ angew.	$Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ angew.	Wasser	Temp.	ZnS + S		ZnS		$Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ verbraucht	
					Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
1	2.000 g	8.000 g	75 ccm	100°	1.59	1.57	0.67	0.68	6.99	6.95
2	2.000 g	8.000 g	75 „	100°	1.56	1.57	0.67	0.68	6.76	6.95
3	2.000 g	8.000 g	75 „	100°	1.51	1.57	0.68	0.68	6.35	6.95
4	2.000 g	8.000 g	75 „	100°	1.59	1.57	0.70	0.68	7.04	—

[1] Nach langem Stehen erscheint ein amorpher weißer Niederschlag.

[2] Allen, Crenshaw und Johnstom, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 219; *Amer. Journ. Sci.* **33** (1912), 185.

sucht. Die folgende Tabelle 5 enthält die erhaltenen Resultate, verglichen mit den Werten die man berechnet nach der Gleichung

$$4Na_2S_2O_3 + ZnSO_4 = 4Na_2SO_4 + ZnS + 4S.$$

Eine sekundäre Reaktion beeinflußt offenbar die Menge des verbrauchten Thiosulfats, aber eine nähere Untersuchung schien nicht ratsam zu sein. Kleine Mengen von schwefliger Säure werden gebildet, die aber nicht ausreichen, um die Abweichungen bei 2 und 3 zu verursachen. Bei Nr. 4, wo man länger als gewöhnlich erhitzte (mehrere Tage), wurde etwas Schwefelwasserstoff gebildet. Dieser würde den Überschuß von Thiosulfat vermindern nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2S,$$

wie wir früher festgestellt haben.

Versuche zur Bildung von Sphalerit nach anderen Verfahren.

Eine Anzahl von anderen Methoden zur Synthese von Sphalerit wurde untersucht, bei denen Zinksulfid gefällt oder kristallisiert werden sollte in neutraler oder alkalischer Lösung. So wurde Schwefelwasserstoff mit Zinkkarbonat oder Zinkbikarbonat in Berührung gebracht und amorphes Zinksulfid wurde mit einer Lösung von Natriumbikarbonat erhitzt. In jedem Falle erhielt man nur amorphes Sulfid, einerlei wie langsam die Reaktion vor sich ging. Es ist deswegen nicht erforderlich, die Versuche mit ihren Einzelheiten zu beschreiben. Zwei weitere Versuche mit negativem Erfolg mögen gleichfalls hier erwähnt werden: Das Verhalten von metallischem Zink in gesättigter Lösung von schwefliger Säure gab nur amorphes Sulfid in ziemlich großen Körnern mit den Brechungsexponenten 2.2 — 2.3. Da diese Säure sehr schwach ist, hatte man gedacht, daß möglicherweise Sphalerit gebildet werden könnte. Die Einwirkung von gepulvertem Markasit auf Zinkchlorid in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd gab kein Zinksulfid.

Bildung von Sphalerit durch Fällung mit Alkalisulfiden.

Der Niederschlag aus Zinksalzen, welcher in der Kälte oder unter gewöhnlichen Verhältnissen bei Siedetemperatur durch Alkalisulfide entsteht, zeigt keine Andeutungen einer Kristallform. Wenn jedoch ziemlich konzentrierte Lösungen der löslichen Sulfide auf amorphes Zinksulfid bei höheren Temperaturen einwirken, wird Sphalerit erhalten. Wie bereits vorher angegeben, machten die Versuche mit konzentrierten alkalischen Lösungen viel Schwierigkeiten. Die Glasröhren wurden so heftig angegriffen, daß die darin

enthaltenen Produkte ganz unrein waren, so daß die Schwierigkeiten der mikroskopischen Analyse stark wuchsen; bei 300° wurden die Röhren bisweilen vollständig durchgefressen. Die Schwierigkeit wurde schließlich dadurch überwunden, daß man die Lösungen in Platinrohre einfüllte, die man dann in die Glasröhren hineinbrachte, und diese hierauf zuschmolz. Für diese Zwecke ausreichende Platinröhren, die nicht so teuer sind, daß man auf ihre Verwendung verzichten müßte, können hergestellt werden aus Blech unter Anwendung des Knallgasgebläses. Unser Rohr hatte einen Durchmesser von etwa 15 mm und ein Fassungsvermögen von etwa 40 ccm.

Im ersten erfolgreichen Versuch, wurde amorphes Zinksulfid mit Natriumsulfidlösung von etwa 20% in ein Jenaerrohr aus Verbrennungsglas[1] gebracht; das Rohr nebst Inhalt erhitzte man dann 3 Tage in einer Stahlbombe auf 350°. Man erhielt kleine aber gut ausgebildete Kristalle von Sphalerit, und zwar Oktaeder und Tetraeder. Sodann wurde amorphes Zinksulfid wie vorher mit Kaliumsulfidlösung von etwa 35% in einer Platinröhre, das wie oben beschrieben in einer Glasröhre eingeschmolzen war, 11 Tage auf 200° erhitzt. Man erhielt kleine Tetraeder von Sphalerit. Beim Erhitzen einer 10%igen Kaliumsulfidlösung mit amorphem Zinksulfid in ähnlicher Weise während eines Monats auf 200°[2] erhielt man ein Produkt, welches vollständig aus kleinen isotropen Kristallen mit deutlichen Flächen aber ziemlich abgerundeten Kanten bestand. Bei einem zweiten Versuch mit 10%iger Natriumsulfidlösung, wo man 6 Wochen auf 100° erhitzte, ergaben sich gar keine Kristalle. Man findet demnach, wie zu erwarten, daß die Zeit, die zur Erzeugung erkennbarer Kristalle notwendig ist, um so größer wird, je niedriger die Temperatur und je verdünnter das Reagens ist. Eine bemerkenswerte Tatsache ist, daß nach diesem Verfahren nur Sphalerit entstand, niemals aber Wurtzit.

Zinksulfid aus sauren Lösungen.

Wenn Zinksulfid durch Schwefelwasserstoff aus neutralen oder gleich zu Beginn sauren Lösungen gefällt wird, und zwar bei Temperaturen, die zwischen der gewöhnlichen und 200° liegen, so ist

---

[1] Aus den vielen in Glasröhren ausgeführten Versuchen war dieser der einzige Fall, wo das Produkt nachher gerettet werden konnte.

[2] Durch einen Irrtum war die Temperatur einen Teil dieser Zeit auf 100° gefallen.

das Produkt, soweit unsere Beobachtungen gehen, immer amorph. Das Verfahren mit dem doppelten Rohr, das sich bei der Bildung einiger anderer Sulfide als zufriedenstellend erwiesen hatte, erzeugte den Schwefelwasserstoff nicht so langsam, um Kristalle zu liefern. Die Produkte waren zwar häufig — wenn nicht immer — doppelbrechend und mehrfach wurden wir irrtümlich zu dem Glauben geführt, daß sie Wurtzit wären. Aber die Messung ihres Brechungsexponenten zeigte später, daß sie aller Wahrscheinlichkeit nach amorph waren, und daß die Doppelbrechung hervorgerufen war durch Streckung, welche beim Erhärten der ursprünglich gelatinösen Niederschläge stattfand (siehe den mikroskopischen Teil). Die Erfahrungen der quantitativen Analyse könnten zu dem Glauben veranlassen, daß Zinksalze durch Schwefelwasserstoff nicht aus Lösungen gefällt werden können, die viel freie Säure enthalten. In der Tat werden Niederschläge aber auch aus ziemlich stark sauren Lösungen erhalten, wenn nur ausreichend Zeit zur Verfügung steht, wie Glixelli[1] gezeigt hat.

Tabelle 6.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 0.2-norm. $ZnSO_4$ bei wechselnden Konzentrationen.

Nr.	H_2SO_4		Ungefähre Zeit vor Beginn der Fällung	Zn in Lösung nach 10 Tagen		H_2SO_4 nach Fällung	
	Normalität	%		Normalität	%	Normalität	%
1	0.1	0.49	1 Min.	0.0000	0.000	0.300	1.47
2	0.2	0.98	5 Min.	0.0031	0.010	0.398	1.95
3	0.5	2.45	25 Min.	0.0089	0.029	0.691	3.39
4	1.0	4.90	einige Stunden	0.0338	0.111	1.183	5.80
5	1.5	7.36	kein Niedschlg. nach 2 Tagen				
6[2]	1.5	7.36	3 Tage	0.0923	0.302	1.609	7.89

Die Tabelle 6 zeigt unsere Resultate über diesen Gegenstand. Es sind darin enthalten die Zeiten, die verflossen sind nach Einführung von Schwefelwasserstoff, bevor der Niederschlag beobachtet wurde, und die Zusammensetzung der Lösungen nach 10tägigem Stehen. Die Konzentration des Zinks war bei Beginn in allen Lösungen mit Ausnahme der letzten 0.2-normal; der Schwefel-

[1] *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 297.

[2] Die Konzentration von $ZnSO_4$ bei Nr. 6 war auf 0,214-norm. vermehrt nach 2 Tagen.

wasserstoff wurde unter einem Druck von etwa einer Atmosphäre gehalten, indem man die Flaschen verkorkte und von Zeit zu Zeit neues Gas einleitete, während die Konzentration der Schwefelsäure wechselte, wie in der Tabelle angegeben ist. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Es ist zu erwähnen, daß eine teilweise Fällung in der oben angegebenen Weise erhalten wurde aus Lösungen, die etwa 5% Schwefelsäure bei Beginn und fast 6%

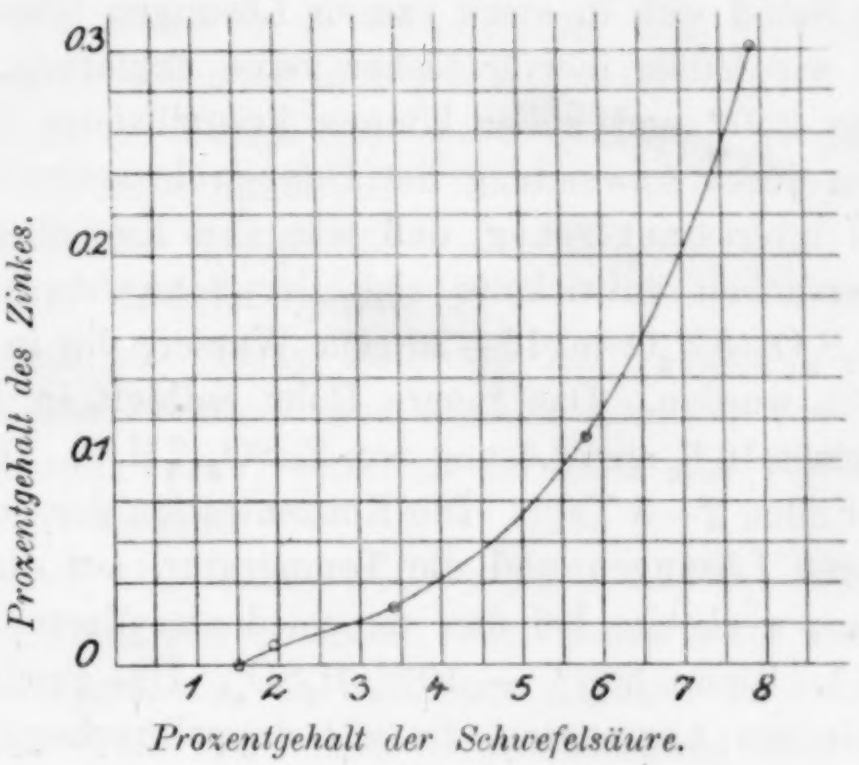


Fig. 4.

Einfluß freier Säure auf die Fällung von Zinksulfid.

am Ende des Versuches enthielten. Bei einer höheren Anfangskonzentration von Zink oder einem höheren Druck des Schwefelwasserstoffs konnte die Fällung natürlich auch erzielt werden aus Lösungen, die noch mehr Säure enthielten. Die Lehrbücher nehmen gewöhnlich in diesen Systemen Gleichgewichte an und benutzen sie als Beispiele für das Massenwirkungsgesetz. Vorläufige Versuche über diesen Gegenstand haben uns überzeugt, daß die Verhältnisse nicht so liegen. In Fig. 4 sind die Zinkkonzentrationen der Lösung gegen die Konzentration der Schwefelsäure aufgezeichnet, nachdem die Fällung mit Schwefelwasserstoff unter eine Atmosphäre augenscheinlich aufgehört hat. Beginnt man mit demselben Niederschlag, fügt verschiedene Konzentrationen an Säure zu, und hält den Schwefelwasserstoff bei einem Druck von einer Atmosphäre, so erhält man verschiedene Ergebnisse. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sollen ausgeführt werden; aber die angeführten

Resultate zeigen hinreichend deutlich, daß Schwefelwasserstoff in ausreichender Zeit Zink auch aus Lösungen fällt, die ganz stark sauer sind.

Kristallisiertes Zinksulfid aus sauren Lösungen.

Eine große Anzahl von Versuchen ist ausgeführt worden zu dem Zwecke, kristallisiertes Zinksulfid aus sauren Lösungen bei niederen Temperaturen herzustellen; bisher aber ohne Erfolg. Dies scheint sehr bemerkenswert, wenn wir berücksichtigen, wie langsam das Sulfid sich in stark sauren Lösungen bildet (siehe Tabelle 6) und wir haben hierfür bisher keine Erklärung. Bei Temperaturen von 250° und höher können kristallisierte Produkte erhalten werden durch Anwendung der Doppelrohrmethode.[1] Die Ergebnisse sind interessant genug, daß man ihre Einzelheiten mitteilt. Bei allen Versuchen entwickelte sich der Schwefelwasserstoff aus etwa 6 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ in 15—20 ccm Wasser, die in das äußere Rohr gebracht wurden. Das innere Rohr enthielt in jedem Falle 10—15 ccm einer 10%igen Lösung von $ZnSO_4.7H_2O$. Die Zeitdauer war in allen Fällen 2—3 Tage. Die Konzentration der Schwefelsäure in den letzteren Lösungen und die Temperatur, auf die die Rohre erhitzt wurden, wechselte bei den verschiedenen Versuchen.

Versuch 1. Temp. 300° — 10% H_2SO_4. Das Produkt bestand aus sphärulitischen Aggregaten, die alle doppelbrechend waren und den Brechungsindex von Wurtzit hatten.

Versuch 2. Temp. 300° — 7.5% H_2SO_4. Krusten und Kugeln aus verfilzten Fasern, welche ohne Frage Wurtzit waren, bisweilen umgeben von amorphem Sulfid, woraus hervorging, daß der zuerst gebildete Niederschlag amorph war. 5—10% durchsichtigere unregelmäßige Massen von isotroper Substanz mit dem Brechungsexponenten von Sphalerit.

Versuch 3. Temp. 300° — 5% H_2SO_4. Das Produkt bestand aus Kugeln mit Kristallflächen, die aus ihnen herauswuchsen. Fast alle waren isotrop und zeigten den Brechungsexponenten von Sphalerit, wenngleich auch vielleicht 5% aus doppelbrechendem Wurtzit bestanden.

Versuch 4. Temp. 300° — 4% H_2SO_4; etwa 30% amorphes Sulfid, das übrige Wurtzit.

Versuch 5. Temp. 300° — 1% H_2SO_4. Das Produkt zeigte Kristallflächen und war offenbar isotrop. Es hatte praktisch voll-

[1] Allen, Crenshaw u. Johnston, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 207; *Ann. Journ. Sci.* **33** (1912), 174.

ständig den Index von Sphalerit, doch waren auch einige Stücke amorphes Material vorhanden.

Versuch 6. Temp. 250° — 5% H_2SO_4. Das Produkt bestand fast vollständig aus großen Kugeln, die sowohl radiale Fasern wie auch verfilzte faserige Struktur zeigten. In einigen waren Kerne von amorphem Material, die zeigten, daß der Niederschlag zuerst amorph war. Das kristallisierte Material war alles Wurtzit.

Versuch 7. Temp. 250° — 2.5% H_2SO_4. Große und kleine Kugeln, die letzteren in Büschelform und amorph, die größeren meist doppelbrechender und kristallisierter Wurtzit.

Versuch 8. Temp. 350° — 5% H_2SO_4; möglicherweise 30% Wurtzit, der Rest Sphalerit.

Versuch 9. Temp. 350° — 10% H_2SO_4. Vielleicht 80% Wurtzit, der Rest ist Sphalerit.

Versuch 10. Temp. 350° — 2.5% H_2SO_4. Der größte Teil des Produktes bestand aus kleinen Kugeln, von denen ungefähr 30% amorph waren, während der Rest aus verfilzten Aggregaten von Wurtzit bestand.

Versuch 11. Temp. 250° — 1% H_2SO_4; bestand fast völlig aus unregelmäßigen Körnern, von denen viele isotrop waren und den Brechungsindex von Sphalerit zeigten. In starkem Licht zeigt ein großer Teil von ihnen Doppelbrechung und den Index von Wurtzit.

Versuch 12. Temp. 300° — 2.5% H_2SO_4. Alle augenscheinlich isotropen, unregelmäßigen Formen haben den Index von Sphalerit.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Vergleicht man all diese Daten sorgfältig, so erkennt man, daß Temperatur und Säurekonzentration die beiden Faktoren sind, die die Natur des Produktes bestimmen. Und wenn wir von den zwölf bei drei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuchen zwei fortlassen, so finden wir die folgende Regelmäßigkeit.

Bei einer gegebenen Temperatur ist die Menge von Wurtzit im Produkt um so größer, je höher die Säurekonzentration liegt, und bei einer gegebenen Säurekonzentration ist die Menge von Sphalerit um so größer, je höher die Temperatur ist. Diese Untersuchung müßte noch erweitert werden, aber die angeführten Schlüsse werden gestützt durch die Tatsache, daß dieselbe Regel für die Disulfide des Eisens zutrifft.[1] Dort wuchs die Menge von

[1] Allen, Crenshaw u. Johnston, l. c. S. 179; *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 213.

Tabelle 7.

Einfluß von Temperatur und Säurekonzentration auf die Kristallform von Zinksulfid.

Temp.	Prozentgehalt an H_2SO_4					
	1.0	2.5	4.0	5.0	7.5	10.0
350°	—	70% Wurtzit	—	30% Wurtzit	—	80% Wurtzit
300°	Kein Wurtzit; sehr wenig amorph. Sulfid	Kein Wurtzit	70% Wurtzit; Rest amorphes Sulfid; kein Sphalerit	5% Wurtzit	90% Wurtzit	100% Wurtzit
250°	Viel Sphalerit neben Wurtzit	Ausschließl. Wurtzit und amorphes Sulfid	—	Ausschließl. Wurtzit und amorphes Sulfid	—	—

Pyrit mit der Temperatur für eine gegebene Säurekonzentration und die Menge von Markasit nahm mit der Säurekonzentration für eine gegebene Temperatur zu. Wenn man sich erinnert, daß Pyrit und Sphalerit die stabilen Formen sind, während Markasit und Wurtzit instabil sind, so wird die Analogie deutlich. In einer Hinsicht mag diese synthetische Untersuchung über Sphalerit und Wurtzit den Geologen nicht zutreffend erscheinen, nämlich in bezug auf die Bildungstemperatur. Beobachtungen in der Natur deuten in vielen Fällen auf niedrigere Temperaturen als die niedrigsten, bei denen uns die Bildung dieser Mineralien gelang. Obgleich es sehr wünschenswert wäre, bei niederen Temperaturen positive Ergebnisse zu erhalten, muß darauf hingewiesen werden, daß unsere Kenntnisse dieser Mineralien bisher nichts weiter andeuten, als daß die Änderungen der herrschenden Bedingungen bei fallenden Temperaturen kontinuierlich sind. Wir müssen jedoch zugeben, daß das Intervall der Temperatur zu groß ist, um mit Genauigkeit extrapolieren zu können, als daß wir z. B. voraussagen können, welche Säurekonzentration bei gewöhnlicher Temperatur notwendig sein würde, um reinen Wurtzit entstehen zu lassen. Da bereits ganz verdünnte Lösungen löslicher Sulfide und Zinksalze immer bei gewöhnlicher Temperatur sofort einen amorphen Niederschlag liefern, und da man amorphen Sulfiden selten in der Natur begegnet, so sind wir zu der Annahme gezwungen, daß die natürlichen Sulfide, selbst wenn sie sich bei so niedriger Temperatur

wie etwa 100° abgeschieden haben, aus sehr verdünnten Lösungen kristallisiert sein müssen, und demnach sehr langsam entstanden sind.

Die Entstehung der natürlichen Zinksulfide.

Der Sphalerit aus tiefen Adern hat sich aller Wahrscheinlichkeit nach aus heißen Lösungen gebildet, und diese sind im allgemeinen alkalisch, wie wir sowohl aus den Beobachtungen in der Natur an heißen Quelle sowie auch aus unserer Kenntnis der Hydrolyse von Alkalisilikaten, wie Feldspate, mit heißem Wasser wissen. In Übereinstimmung hiermit haben wir gefunden, daß alkalische Lösungen immer Sphalerit und niemals Wurtzit entstehen lassen.

Die Bedingungen, unter denen der Sphalerit der Mississippi-Valley-Region sich abgeschieden hat, wurden von Geologen viel besprochen. Wir möchten in bezug auf diesen Punkt darauf hinweisen, daß Sphalerit sowohl aus sauren wie aus alkalischen Lösungen gebildet werden kann. Wenn die Temperatur 300° beträgt, scheint nur Sphalerit aus Lösungen mit 1 % freier Schwefelsäure gebildet werden zu können, während nur wenige Prozent Wurtzit entstehen, wenn die Konzentration der Säure sogar 5 % ist. Wenn jedoch die Temperatur auf 250° fällt, scheidet eine Lösung mit 2.5 % Säure praktisch reinen Wurtzit ab. Mit anderen Worten: von 350—250°, also den niedrigsten Temperaturen, bei denen wir kristallisierte Produkte erhalten konnten, ist der Prozentgehalt an Säure, der zur Erzeugung von Wurtzit erforderlich ist, um so niedriger, je geringer die Temperatur ist. Leider können wir nicht sagen, wie groß dieser Prozentgehalt bei gewöhnlicher Temperatur sein muß, weil wir die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit, die wahrscheinlich in der Natur auftritt, nicht nachahmen können. Aber sicherlich mag Sphalerit das sein, was die Geologen ein sekundäres[1] Mineral nennen, wenn Temperatur und Säurekonzentration in bestimmte Grenzen fallen. Andererseits kann nach den synthetischen Versuchen Wurtzit nie etwas anderes als ein sekundäres Material sein, da wir es nur aus sauren Lösungen erhalten haben. Unsere Kenntnis von natürlichem Wurtzit ist noch ziemlich beschränkt. Herr B. S. Butler von dem U. S. Geological Survey hat uns mit einem interessanten Vorkommen dieses Minerales bekannt gemacht, das er sorgfältig untersucht hat. In der Hornsilbergrube bei Frisco, Beaver Co., Utah scheint Wurtzit ohne Zweifel ein Produkt sekundärer Sulfidanreicherung zu sein. Das ursprüngliche Erz, noch frisch in den

[1] Das Wort „sekundär" ist hier nur in dem allgemeinen Sinn benutzt, d. h. von Mineralien, die durch absteigende säuerliche Lösungen gebildet sind.

tieferen Niveaus, enthält Bleiglanz, Pyrit und Sphalerit, etwas Chalcopyrit und möglicherweise andere Kupfermineralien. Der obere Teil der Ablagerung ist in weitem Umfang zu Sulfaten oxydiert worden, wobei sich auch kleinere Mengen von Karbonaten und anderen sekundären Mineralien gebildet haben. Oktaedrische Höhlungen im Gestein bezeugen die frühere Gegenwart von Pyrit, der zwar in größerer Tiefe reichlich vorhanden, aber aus der oxydierten Zone verschwunden ist. Hierunter liegt eine Zone sekundärer Sulfidanreicherung mit sekundärem (wieder gefälltem) Chalcocit, Covellit und Wurtzit in großen Mengen, von dem viel um ursprüngliche Sphaleritkerne niedergeschlagen ist. Die chemischen Vorgänge, welche hier stattgefunden haben, müssen zuerst die Oxydation der Sulfide von Zink, Kupfer und Eisen zu Sulfaten bedingt haben, und da das ursprüngliche Erz Pyrit enthielt, so muß die oxydierte Lösung schwefelsäurehaltig gewesen sein. Wie sich diese Lösung nach unten bewegte, zersetzte die Schwefelsäure allmählich die löslicheren Sulfide des nichtoxydierten Erzes unter Bildung von Sulfaten und Schwefelwasserstoff. In größeren Tiefen, nachdem der Sauerstoff der Lösung vollkommen verbraucht und die Säure reduziert war, wurden die Sulfide wieder ausgefällt. Die schwer löslichen Kupfersulfide würden sich reichlich niederschlagen auf dem viel leichter löslichen Zinksulfid. Natürlich konnte der Sphalerit nicht direkt Wurtzit aus der Lösung fällen, da Wurtzit von beiden das stärker lösliche Mineral sein sollte. Aber wenn die Säure der Lösung genügend neutralisiert oder in sonst einer Weise verbraucht ist, so würde der vorhandene Schwefelwasserstoff das Zink nach den weniger löslichen Sulfiden des Kupfers ausfällen.

In diesem Augenblick ist demnach die Bildung von Wurtzit durch unsere synthetischen Versuche gut erklärt, und es wird von Interesse sein festzustellen, ob andere Vorkommen von Wurtzit nicht in ähnlicher Weise erklärt werden können. Es scheint durchaus möglich zu sein, daß Wurtzit oft für Sphalerit genommen worden ist wegen der allgemeinen Ähnlichkeit zwischen beiden und aus Mangel an sorgfältiger Prüfung.

Der Ursprung der „Schalenblende“, die aus abwechselnden Schichten der beiden Formen von Zinksulfid zu bestehen scheint, ist schwierig zu erklären, aber es mag angedeutet werden, daß systematische Änderungen der Bedingungen zu einer periodischen Neutralisation einer schwach sauren Lösung geführt haben.

II. Das Sulfid des Cadmiums.

Soweit unsere Kenntnis jetzt geht, bildet Schwefel mit Cadmium nur[1] das Monosulfid CdS. SCHIFF[2] gab an, daß ein Pentasulfid aus Lösungen von Cadmiumsalzen durch Kaliumpentasulfid ausgefällt wird, aber BUCHNER[3] bewies, daß das so gefällte Sulfid nur ein Gemisch von Monosulfid mit Schwefel ist. Cadmiumsulfid kommt in der Natur nur als Mineral Greenockit vor, das im hexagonalen System kristallisiert, aber wenigstens zwei andere kristallinische Formen sind als Laboratoriumsprodukte beschrieben worden.[4] Aus verschiedenen Gesichtspunkten ist es von Interesse zu wissen, ob diese Formen tatsächlich existieren, besonders ob eine Form von regulärer Symmetrie, die dem Sphalerit — dem gewöhnlichen Zinksulfid — analog ist, existiert, und es wurde deswegen eine systematische Untersuchung dieser Frage unternommen.

Thermisches Verhalten von Cadmiumsulfid.

Eine Probe von amorphem Cadmiumsulfid wurde zuerst in einem Strom von Schwefelwasserstoff in der vorher beschriebenen Weise[5] erhitzt (S. 129). Das Sulfid wurde auf eine Temperatur von etwa 1000° gebracht und dabei zwei Stunden gelassen. Nach dem Abkühlen prüfte man es unter dem Mikroskop, wobei es sich als vollständig kristallin erwies. Die Individuen waren natürlich in der Masse nicht gut entwickelt, wenngleich einige gut ausgebildete Prismen vorhanden waren, die offenbar direkt aus dem Dampf auskristallisiert waren. Das ganze Produkt wurde nach seinen optischen Eigenschaften als Greenockit identifiziert. Dies Mineral ist auch von anderen Chemikern[6] bei hohen Temperaturen erhalten worden und seine Flüchtigkeit ist festgestellt.[7] Es wurden Er-

[1] Siehe FOLLENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* **13** (1874), 411.

[2] *Ann. Pharm.* **115**, 74; *J. B.* **1860**, 84.

[3] *Chem.-Ztg.* **11** (1887), 1087. 1107.

[4] LORENZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 1501. — KLOBUKOW, *Journ. prakt. Chem.* [2] **39** (1887), 412. — BEYERINCK, *N. J.* **1897/98**. Beilage Bd. II, 432.

[5] *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 230.

[6] DEVILLE und TROOST erhielten es durch Erhitzen des amorphen Sulfids auf Weißglut im Wasserstoffstrom; ebenso durch gemeinsames Erhitzen von Cadmiumsulfat, Bariumsulfid und Calciumfluorid in gleichen Mengen. *Compt. rend.* **52**, 1304. MOURLOT sublimierte Cadmiumsulfid im Flammenbogenofen. *Compt. rend.* **54**, 1894.

[7] BILTZ gibt an, daß Greenockit bei etwa 980° zu sublimieren beginnt. *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 273.

hitzungs- und Abkühlungskurven an dem kristallisierten Produkt in der oben beschriebenen Weise unter Anwendung desselben Apparates aufgenommen. Kein Knick zeigte sich von gewöhnlicher Temperatur bis 1000°, durch den irgendwelche physikalische Umwandlung angedeutet würde. Diese Ergebnisse können jedoch nicht mit Sicherheit als entscheidend betrachtet werden, weil die Wärmetönungen, die bestimmte physikalische Änderungen begleiten, bisweilen zu klein sind, um auf diese Weise beobachtet werden zu können. Überdies sind instabile Formen oft unter bestimmten Bedingungen existenzfähig, während sie unter Umständen, wie die oben beschriebenen, nicht gebildet werden.

Lorenz[1] gibt an, daß er schöne Kristalle von Cadmiumsulfid durch Verdampfen von metallischem Cadmium in einem starken Strom von Schwefelwasserstoff erhielt. Das Präparat wurde von Prof. Groth geprüft, der darin einfache Kristalle von Greenockit fand und daneben in großer Anzahl Zwillingsformen, die er als monoklin betrachtete. Lorenz erklärte die beiden Kristallformen in demselben Präparat durch die Vermutung, daß die Temperatur in den verschiedenen Teilen der Masse stark wechselte. Wir stellten zwei Präparate nach diesem Verfahren her. Die größten Kristalle, deren Länge mehr als 20 mm betrug, wurden bereitet durch Erhitzung eines Porzellanrohres, das das Schiffchen mit dem Metall enthielt, in einem Widerstandsofen. Wenn der Siedepunkt von Cadmium erreicht war, zeigte das Galvanometer eine Temperatur von 780° an, die sich etwa 10 Minuten konstant hielt. Nachdem man noch eine halbe Stunde weiter erhitzt hatte, während welcher man stark Schwefelwasserstoff durchleitete, kühlte man den Ofen ab. Das so erhaltene Produkt, sowie ein früheres, das man durch Erhitzen mit einem gewöhnlichen Gebläse erhalten hatte, enthielt viele verzwillingte Kristalle sowie einzelne Prismen von Greenockit. Diese Formen können leicht irrtümlich für monokline Zwillinge gehalten werden, aber ihre sorgfältige Untersuchung durch Dr. Merwin (siehe mikroskopischen Teil) hat entscheidend gezeigt, daß sie hexagonal und nach der Pyramide verzwillingt sind.

Das Cadmium, das wir bei der Bildung des Sulfids benutzten, war von bekannter Zusammensetzung. Die gesamten Verunreinigungen betrugen 0.086 % Blei und 0.002 % Eisen. Die Sulfide wurden demnach nur auf diese Verunreinigungen geprüft und dann

[1] l. c.

für eine Bestimmung der Dichte benutzt. Kein Blei fand sich, wenngleich 0.02 % Rückstand verblieben, nachdem man die flüchtige Säure des Chlorids mit Schwefelsäure vertrieben hatte. Es war also eine Spur Eisen vorhanden, die wahrscheinlich aus den Reagenzien stammte. Fast 10 g Material wurden für die Dichtebestimmung benutzt. Bei 25° erhielt man den Wert 4.833. Nach feinem Zerreiben zur Entfernung möglicher Luftblasen gab eine zweite Bestimmung 4.835, woraus hervorgeht, daß die Porosität zu vernachlässigen war; dieser Schluß wurde auch durch das Mikroskop bestätigt. Aus den angegebenen Werten erhalten wir die Dichte $\frac{\text{Mineral bei } 25^\circ}{\text{Wasser bei } 4^\circ} = 4.820$. Die für diese Konstante in den Lehrbüchern angeführte Zahl beruht auf unzuverlässigen Daten und ist ohne Zweifel zu hoch.[1]

Bei viel niedrigerer Temperatur wurden gut entwickelte Prismen (im Maximum ca. 1 mm lang) nach SCHÜLERS[2] Verfahren erhalten, d. h. durch Erhitzen[3] von amorphem Sulfid mit einem Flußmittel, bestehend aus gleichen Teilen von Kaliumkarbonat und Schwefel.[4] Diese Prismen sind gleichfalls hexagonal. Sie lösen wahrscheinlich eine geringe Menge des Flußmittels auf, da MERWIN fand $\varepsilon_{Li} = 2.447$, während Greenockit, der durch Erhitzen von amorphem Sulfid in Schwefelwasserstoff hergestellt war, die Zahl 2.456 lieferte.

Cadmiumsulfid aus sauren Lösungen.

Nachdem wir keinerlei Andeutungen über die Existenz anderer Sulfide des Cadmiums als des gewöhnlichen Greenockits auf trockenem Wege hatten erhalten können, wurden Versuche mit wässerigen Lösungen ausgeführt. Wenn saure Lösungen von Cadmiumsalzen mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann das Produkt entweder amorph oder kristallin sein, wobei das Resultat von der Geschwindigkeit der Fällung, dem Säuregehalt der Lösung, ihrer Cadmiumkonzentration, der Temperatur usw., wie bei den Zinksalzen, abhängt. Durch Anwendung des Doppelrohres[5], dessen Einrichtung bereits erklärt wurde, erzeugte man langsam Schwefelwasserstoff und erhielt so verhältnismäßig große Prismen (0.5 mm lang). Die Zusammensetzung der Lösung

[1] So gibt DANA (Text-book of Mineralogy, 6. Aufl., 1906), 4.9—5.0.

[2] *Lieb. Ann.* 87 (1853), 40.

[3] Die Temp. bei einem Versuch war 365°.

[4] Nach Herauslösen des Flußmittels mit Wasser blieb viel amorpher Rückstand, vielleicht infolge Zersetzung einer Verbindung von Cadmium- mit Kaliumsulfid.

[5] l. c. S. 18.

in dem Rohr war 2 g $CdSO_4.8/3H_2O$ + 20 ccm 30 %-H_2SO_4; das äußere Rohr enthielt 9 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ + 20 ccm Wasser. Die Dauer des Versuchs betrug drei Tage bei 180°. Die Kristalle waren ohne Zweifel Greenockit, wenngleich der Brechungsindex ε_{Li} etwas niedriger war als der des reinsten Produktes, nämlich 2.440 statt 2.456. Dies wird wahrscheinlich bedingt durch die Gegenwart von Cadmiumsulfat in den Kristallen, eine Hypothese, die sich in Einklang befindet mit der bekannten Tendenz dieser Substanz, Salze aus der Lösung einzuschließen, aus der sie gefällt wird.

Bei einem anderen, in ähnlicher Weise ausgeführten Versuch waren die Kristalle des Produktes kleiner. Als man amorphes Cadmiumsulfid in geschlossenem Rohr mit 30 %iger Schwefelsäure bei 200° zwei Tage erhitzte, bestand das Produkt aus sphäruliti-schen Aggregaten kleiner doppeltbrechender Prismen. Wiederum wurde Schwefelwasserstoff in eine siedende Lösung eingeleitet, die 1 g $CdSO_4.8/3H_2O$ in 50 ccm 30 %iger H_2SO_4 enthielt. Nachdem die Luft völlig aus der Flasche verdrängt war, verband man diese mit dem Schwefelwasserstofferzeuger und ließ abkühlen. Der größte Teil des Produktes kristallisierte während des Kühlens. Es bestand aus kugeligen Stücken amorphen Materials, durchsetzt mit doppelt-brechenden Nadeln. Die Kristalle der beiden zuletzt auf-geführten Produkte zeigten parallele Auslöschung, waren aber zu klein für eine Bestimmung des Brechungsindex.

Wir stellten auch Cadmiumsulfid nach dem Verfahren von GEITNER[1] dar, welches darin besteht, daß man das Metall mit schwefeliger Säure in verschlossenen Röhren erhitzt. Cadmium-späne wurden mit einer Lösung von schwefeliger Säure, die bei Zimmertemperatur gesättigt war, in ein Rohr aus Jenaer Ver-brennungsglas eingeschmolzen, und dies erhitzte man zwei Tage auf 200°. Die Kristalle des Produktes waren so groß, daß man das Kristallsystem bestimmen konnte. Sie waren hexagonal.

Cadmiumsulfid aus alkalischen Lösungen.

Wenn sich Cadmiumsulfid wie sein nächstes Analogon, Zink-sulfid, verhält, so sollte man erwarten, daß aus alkalischen Lösungen ein abweichendes Produkt kristallisiert, vielleicht eine reguläre Form, die dem Sphalerit ähnlich ist. Zuerst wiederholten wir STANEKS[2]

[1] *Ann. Pharm.* **129**, 350; *J. B. d. Chem.* **1864**; 140.

[2] *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 117.

Versuche: Erhitzen des amorphen Sulfids mit überschüssigem, farblosem Ammoniumsulfid im geschlossenen Rohr auf 150—200°. Wir benutzten bei unseren Versuchen 0.5 g $CdSO_4.8/3H_2O$ und einen Überschuß von farblosem Ammoniumsulfid, das aus konzentriertem Ammoniak hergestellt war. Das zugeschmolzene Rohr erhitzte man drei Tage bei 200°. Mikroskopische Prüfung des Produktes zeigte, daß es vollständig in doppeltbrechenden Nadeln mit paralleler Auslöschung kristallisiert war. Bei einer Wiederholung dieses Versuches erhielt man größere Kristalle, die gut ausgebildete hemimorphe Prismen darstellten und ohne Zweifel Greenockit waren.

Andererseits erhielt man kein kristallisiertes Produkt mit Natrium- oder Kaliumsulfid. Orangefarbiges Cadmiumsulfid blieb unverändert, wenn man es zwei Tage mit verdünnten Lösungen von Kalium- (3.5%) oder Natriumsulfid (2%) erhitzte. Konzentrierte Lösungen dieser Reagenzien verwandeln das orangefarbige Sulfid in ein glänzend gelbes Produkt. Dies wird bedingt durch eine Zerteilung der Partikeln des letzteren (siehe S. 184). So wurde 0.1 g $CdSO_4.8/3H_2O$ in etwas Wasser gelöst und so viel Natriumsulfid zugesetzt, daß eine Lösung von etwa 13% entstand. Das Gemisch wurde dann in ein Platinrohr gegossen und dieses in ein weiteres Glasrohr gesetzt, das man dann zerschmolz. Nach acht Tagen hatten sich bei einer Maximaltemperatur von 260° keine Kristalle gebildet. In ähnlicher Weise wurde $^1/_2$ g amorphes Cadmiumsulfid mit einem Überschuß von 20%igem Natriumsulfid sieben Tage bei einer Maximaltemperatur von 275° erhitzt. Wiederum erhielt man keine Kristalle. Wir können daraus schließen, daß Cadmiumsulfid in Ammoniumsulfid löslicher ist als in Alkalisulfiden, während beim Zinksulfid die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Aus dem Vorhergehenden schließen wir, daß man aus Alkalisulfidlösungen keine reguläre Form von Cadmiumsulfid erhält, und daß die Analogie mit Zink nicht zutrifft.

Einwirkung von Natriumthiosulfat auf lösliche Cadmiumsalze.

Die Kristalle des Niederschlages, der durch Natriumthiosulfat aus Cadmiumlösungen gefällt wurde, untersuchte man ebenfalls. Die Hauptreaktion mit einem Überschuß des Reagenzes ist dieselbe, wie mit Zink, Quecksilber und Ferrosalzen. Offenbar ist eine sekundäre Reaktion vorhanden, die etwas schwefelige Säure erzeugt, und die Menge des verbrauchten Thiosulfats vermindert. Das

Sulfid haftet auch hartnäckig am Glas und schließt etwas Sulfat ein, so daß nur schwierig quantitative Resultate zu erhalten sind, wenngleich sie ausreichen, um zu beweisen, daß die Hauptreaktion mit Überschuß an Thiosulfat nach der Formel:

$$4Na_2S_2O_3 + CdSO_4 = 4Na_2SO_4 + CdS + 4S$$

verläuft. Die folgenden Daten wurden in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhalten.

Tabelle 8.

Einwirkung von $Na_2S_2O_3$ auf $CdSO_4$.

Nr.	Angewandt			$Na_2S_2O_3.5H_2O$		CdS + S		CdS	
	$CdSO_4.8/3H_2O$	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	H_2O	Verb.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
1	1.000 g	5.000 g	75-100 ccm	3.44	3.87	0.98	1.06	0.54	0.56
2	1.000 g	5.000 g	75-100 ccm	3.56	3.87	—	—	—	—

Ein unter denselben Bedingungen gewonnenes Produkt wurde unter dem Mikroskop geprüft. Es war zu fein, um identifiziert werden zu können; es bestand aus kleinen orangefarbenen doppeltbrechenden Kristallen. Diejenigen Eigenschaften, die sich bestimmen ließen, stimmten mit denen des Greenockits überein.

Erklärung der Farbunterschiede von Cadmiumsulfidpräparaten.

Cadmiumsulfid ist eine bekannte Künstlerfarbe, die von zitronengelb bis orangerot je nach ihrer Darstellungsmethode variiert. Nachdem Follenius[1] bewiesen hatte, daß nur ein Cadmiumsulfid existiert, kam er zu dem Schluß, daß diese verschiedenen Färbungen auf wechselnde Mengen eingeschlossener Verunreinigungen zurückzuführen wären, die das Sulfid nach seinem Befund enthielt. Buchner[2] scheint dieser Ansicht nicht beigestimmt zu haben. Er gibt keine quantitativen Daten, aber er führt an, daß er viele hundert Präparate geprüft und dabei gefunden habe, daß Sulfide verschiedener Färbung dieselben Mengen Verunreinigung enthalten können, während wechselnde Mengen davon in Sulfiden derselben Färbung vorkommen. Buchner beschreibt zwei verschiedene „Formen“ von Cadmiumsulfid, deren Darstellungsmethoden nicht sehr klar mitgeteilt sind; von diesen ist die eine zitronengelb, die andere fast „so rot wie Mennige“. Er sagt, die meisten Produkte

[1] l. c.
[2] l. c.

sind Gemische dieser beiden Formen. Lösungen, die wenig freie Säure enthalten, geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, der orange wird, wenn man ihn in sauren oder alkalischen Lösungen erhitzt. BUCHNER gibt an, daß er nie in irgendeinem Präparat von Cadmiumsulfid Kristalle gefunden habe. Er betrachtet die orange oder „β-Form" als ein Polymeres der gelben oder „α-Form", weil sie immer eine höhere Dichte besitzt. Später erhielt KLOBUKOW von BUCHNER eine große Anzahl von dessen Produkten und versuchte nachzuweisen, ob ihre Farbunterschiede auf chemische oder physikalische Unterschiede zurückzuführen wären. Er bestätigte BUCHNERS Angaben über die Dichte der beiden vermuteten Modifikationen. Bei 17—17.5°, nach dem Trocknen bei 105—107°, zeigte die gelbe Form das spezifische Gewicht von 3.906—3.927, während die orange Form spezifische Gewichte lieferte, die zwischen 4.492 und 4.513 lagen. Diese und andere Präparate wurden auch mikroskopisch von Prof. HAUSHOFER geprüft. Er fand sie meist doppeltbrechend, machte aber keine besonderen Angaben über Auslöschungswinkel, Brechungsindizes und andere Konstanten. Nur gab er an, daß die Kristalle der „α-Form" kristallographisch nicht gut bestimmt wären. Er betrachtete die „α-Form" als identisch mit Greenockit während die „β-Produkte" wahrscheinlich reguläre und monokline Formen enthalten.

Unsere Versuche bestätigen BUCHNERS experimentelle Beobachtungen in fast jeder Beziehung; aber eine mikroskopische Prüfung der Produkte vieler verschiedener Schattierungen, die auf verschiedenen Wegen dargestellt waren, beweisen, daß die Farbenunterschiede in erster Linie von der amorphen oder kristallinischen Natur der Stoffe und ihren Verteilungszustand abhängen, in geringerem Grade von der Natur ihrer Oberfläche usw.

1. Die Farbe der Kristalle wechselt von klarem Gelb in Büscheln von haarförmigen Nadeln bis Braungelb bei den größeren: aber das Pulver aller Proben ist orange. Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß alle dieselbe Kristallform haben; die verschiedenen Farben sind bedingt durch die relativen Lichtmengen, die durchgelassen und reflektiert werden.

2. Amorphes Cadmiumsulfid zeigt alle Töne von Zitronengelb bis Orangerot. Hellgelbe Produkte erhält man durch Fällen kalter Lösungen geringer Cadmiumkonzentration durch Schwefelwasserstoff oder durch Fällung von Cadmiumlösungen mit Alkalisulfiden. Das

Mikroskop zeigt, daß die Kugeln dieser amorphen Niederschläge alle sehr klein und von ähnlicher Größe sind.

Die tieforangefarbigen Niederschläge werden erhalten durch Fällung heißer saurer Cadmiumlösungen mit Schwefelwasserstoff oder durch längeres Kochen von Cadmiumlösungen mit Überschuß von Thiosulfat. Wird das erste Verfahren benutzt, so liefert eine höhere Säurekonzentration ein tiefer gefärbtes Produkt. Das orangefarbige amorphe Cadmiumsulfid besteht aus größeren Aggregaten als das gelbe, die bisweilen einen 50mal so großen Durchmesser haben (siehe den mikroskopischen Teil). Ein sehr aufklärendes Experiment hierüber wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Zu etwa 200 ccm Wasser wurden 4 g NaCl, 10 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ und 2 g $CdSO_4.8/3H_2O$ hinzugefügt. Man erhitzte die Lösung zum Kochen und hielt sie mehrere Stunden im Sieden, wobei man von Zeit zu Zeit heißes Wasser zusetzte. Die Fällung begann fast sofort. Nach etwa einer Stunde entfernte man einen Teil des zitronengelben Produktes und prüfte es mikroskopisch. Die Teilchen waren so klein, daß sie nicht gemessen werden konnten. Nach $2^1/_2$ Stunden hatte die Menge des Produktes erheblich zugenommen. Es war aber immer noch hellgelb. Das Mikroskop zeigte, daß es aus klaren Kügelchen von etwa 0.001 mm Durchmesser bestand. Allmählich wurde der Niederschlag dichter und dunkler, bis er nach 4—5 Stunden sich ganz zu Boden gesetzt hatte und eine hellorange Farbe zeigte. Dies Produkt enthielt Teilchen von allen Größen bis 0.05 mm Durchmesser.

Ein anderer Beweis ist folgender: Der hellgelbe Niederschlag, welcher sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf ein Cadmiumsalz bildet, behält dieselbe Farbe, nachdem das System erhitzt ist, wenngleich das Produkt nun gänzlich aus kristallisiertem Greenockit besteht. Wenn man jedoch dieses in einer Reibschale zerreibt, so wird es orangefarbig. Dies beweist ganz entscheidend, daß der Farbunterschied keine Beziehung mit einer anderen kristallinischen Form hat. Klobukow gibt eine viel geringere Dichte für die gelben Produkte als für die orangefarbigen, nämlich 3.906 bis 3.927 gegen 4.492—4.513. Dies sieht aus wie eine spezifische Konstante; aber es muß daran erinnert werden, daß die Dichte der Produkte erheblich verändert werden mußten durch wechselnde Beimengungen von kristallisiertem Sulfid, welches nach Haushofer in diesen Produkten vorhanden war, und ebenso durch okkludierte Salze. Überdies geben nach unseren Versuchen sehr feine Pulver

leicht Dichten, die mehrere Prozent niedriger sind als die derselben Stoffe in gröberer Form.

Im Hinblick auf all diese Tatsachen scheint BUCHNERS Hypothese von der Polymerisation unhaltbar zu sein.

Farbänderung von Cadmiumsulfid mit steigender Temperatur. Wenn man Cadmiumsulfid erhitzt, so wird seine Farbe fortschreitend dunkler, bis es bei der vollen Hitze des Bunsenbrenners (800—900°) dunkelrot erscheint. Beim Abkühlen jedoch nimmt es seine frühere Farbe wieder an. Dies Verhalten ist ganz ähnlich, wie das des Quecksilbersulfids (S. 167); und wie bei diesem ist es eher auf eine wechselnde Lichtabsorption mit steigender Temperatur zurückzuführen als auf eine umkehrbare Umwandlung, da die Änderung ganz allmählich erfolgt. Um die Bildung von Oxyd zu verhindern, wurden die Versuche in ausgepumpten Röhren von Jenaer Verbrennungsglas ausgeführt. Bei 450° war das amorphe Sulfid in zwei Tagen völlig kristallisiert.

Es existiert nur ein Cadmiumsulfid. Weder in der Literatur noch bei unseren Versuchen haben wir einen überzeugenden Beweis gefunden, daß Cadmiumsulfid in mehr als einer Form kristallisiert. Wir haben es nach jedem Verfahren kristallisiert, das wir ersinnen konnten, und erhielten in jedem Falle Greenockit, oder wenn in einzelnen Fällen die Kristalle zur Identifizierung zu klein waren, ein Produkt, dessen Eigenschaften mit denen von Greenockit übereinstimmten, soweit sie festgestellt werden konnten.

III. Die Quecksilbersulfide.

Zwei Quecksilbersulfide kommen in der Natur vor, der wohlbekannte Zinnober und der viel seltenere Metacinnabarit. Überdies existiert noch eine weitere, wahrscheinlich hexagonale Form, die in der Natur nicht vorkommt. Alle haben dieselbe Zusammensetzung: HgS.

Zinnober (σ-HgS) bildet sich reichlich auf nassem Wege durch Einwirkung löslicher Alkalisulfide auf amorphes schwarzes Quecksilbersulfid. Die zweckmäßigste Darstellungsmethode besteht darin, das letztere im geschlossenen Rohr mit konzentriertem Ammoniumsulfid auf 100° zu erhitzen. In kurzer Zeit erhält das Produkt eine scharlachrote Farbe, aber es ist am besten, die Wirkung 24 Stunden fortzusetzen, um vollständige Umwandlung zu sichern.

Das amorphe Quecksilbersulfid, das wir bei unserer Untersuchung benutzten, war sorgfältig analysiert. Es enthielt kein an-

deres Metall als Quecksilber, ausgenommen eine Spur Eisen. Eine kleine Menge von freiem Quecksilber und etwas Chlor, wahrscheinlich in Form von $HgCl_2.2HgS$ waren vorhanden. Aber diese beiden wurden durch Ammoniumsulfid entfernt.[1]

Alle Formen von Quecksilbersulfid lösen sich reichlich in konzentrierten Lösungen von Kalium- oder Natriumsulfid. (Es wurden 20%ige Lösungen von Na_2S und 35%ige Lösungen von K_2S verwendet.) Bleibt das Quecksilbersulfid im Überschuß, so ist das Produkt viel dunkler als das durch Ammoniumsulfid gebildete scharlachfarbene Pulver. Der Unterschied ist nur durch die Verteilung bedingt. Das dunklere Produkt besteht aus Kristallen, die man leicht mit bloßem Auge erkennen kann. Diese sind nach dem Pulvern in der Reibschale kaum von dem scharlachroten Pulver zu unterscheiden, das man aus Ammoniumsulfid erhält, während die optischen Eigenschaften bei der Bestimmung unter dem Mikroskop sich als identisch erweisen. Die Alkalisulfide bilden mit Quecksilbersulfid zwei Verbindungen $HgS.2M_2S$ und $HgS.M_2S$. Die letzteren werden, wie wir beiläufig erwähnen, leicht in haarförmigen Nadeln von dunkelgrüner Farbe gebildet, wenn man die Alkalisulfidlösungen verdampft. Individuell ausgebildete Kristalle von Zinnober werden gebildet durch die lösende Wirkung verdünnter Lösungen der Alkalisulfide auf Quecksilbersulfid. Das schwarze amorphe Sulfid ist immer das erste Produkt, wenn Quecksilbersalze durch Alkalisulfide gefällt werden. Aber beim Digerieren mit diesen bei 100° geht es allmählich in Zinnober über. Von großem Interesse ist die Tatsache, daß Zinnober nur aus diesen alkalische Lösungen erhalten wird. (Siehe S. 170.) Zahlreiche Versuche wurden ausgeführt mit Quecksilberchlorid und verdünnten Lösungen von Natrium- oder Kaliumsulfid oder Polysulfiden zwischen 100 und 200°. Die Versuche wurden in geschlossenen Röhren vorgenommen und mehrere Tage fortgesetzt. Viele der Versuche brach man ab, bevor das amorphe schwarze Sulfid vollständig kristallisiert war. Aber es fand sich niemals Metacinnabarit, sondern nur Zinnober.

[1] Das ursprüngliche amorphe Sulfid hinterließ immer einen kleinen Rückstand von metallischem Quecksilber, wenn man es durch Natrium- oder Kaliumsulfidlösung auflöste, während sich das rote Produkt bei gleicher Behandlung ohne Rückstand löste. Das Chlor im ursprünglichen Produkt verflüchtete sich als Quecksilberchlorid, wenn man es im ausgepumpten Glasrohr erhitzte.

Einfluß der Sublimation auf scharlachfarbenes HgS.

Wenn das rote Pulver, das durch die Einwirkung von Ammoniumsulfid auf schwarzes Quecksilbersulfid entsteht, in einem evakuierten Glasrohr sublimiert wird, so ist das Sublimat vollkommen schwarz. Wenn die Schicht auf den Wänden des Rohres sehr dünn ist, d. h. wenn sie mit hinreichender Geschwindigkeit gekühlt wurde, so ist sie vollkommen schwarz, aber in dickeren Schichten ist das Produkt praktisch fast vollständig grob kristallisiertes Zinnober, bedeckt mit einer dünnen Schicht des schwarzen Sulfids. Ob diese Schicht amorph ist oder aus kristallisiertem Metacinnabarit besteht, läßt sich nicht sagen. Nach dem Zerreiben in einer Reibschale ist das Produkt leberfarbig, wie einige Quecksilbererze. Wenn nun die zerriebene Probe mit wenigen Kubikzentimetern einer starken Natriumsulfidlösung eine kurze Zeit stehen gelassen wird, so verschwindet dadurch das schwarze Material vollständig. Nach Zusatz von wenig Wasser wurde das Produkt filtriert und dann mit mehr und mehr verdünnter Natriumsulfidlösung gewaschen, so daß die Fällung des gelösten HgS vermieden wurde. Schließlich wusch man mit reinem Wasser. Durch diese Behandlung mußte auch aller freier Schwefel entfernt werden, der sich etwa durch Dissoziation von HgS bei der Sublimation gebildet hatte. Das Produkt wird dann mit warmer verdünnter Salpetersäure zur Entfernung von freiem Quecksilber[1] behandelt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und sorgfältig in einem Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Dies Produkt zeigt unter dem Mikroskop alle Eigenschaften von Zinnober in viel größeren Kristallen als das ursprüngliche Pulver. Tabelle 9 zeigt die spezifischen Gewichte der verschiedenen Zinnoberpräparate vor und nach der Sublimation.

Tabelle 9.

Spezifisches Gewicht von Zinnober bei 25°.

Sublimiert und gereinigt		Scharlachrotes Pulver	
Präparat I	Präparat II	Präparat I	Präparat II
8.200	8.198	8.191	8.186
8.198		8.190	
		8.188	
		8.188	
		8.187	

[1] Das sehr hohe spezifische Gewicht (8.7) eines ohne Digestion mit Salpetersäure hergestellten Produktes war ein deutliches Anzeichen für die Gegenwart von Quecksilber.

Sorgfältige Versuche haben gezeigt, daß das scharlachrote Pulver etwas kohlige Substanz sowie 0.02 % Schwefeleisen enthält. Das sublimierte Produkt ist reiner und seine Konstanten sind als zuverlässiger zu betrachten.

Die Dichte des reinen Zinnobers $\frac{\text{Mineral bei } 25^0}{\text{Wasser bei } 4^0}$ würde demnach 8.176 sein. Der niedrigere Brechungsindex ist nach direkter Messung $\omega_{Li} = 2.85$. Die Doppelbrechung ist 0.35, so daß der höhere Index $\varepsilon_{Li} = 3.20$ wird. (Siehe mikroskopischen Teil.)

Das Verhalten von Merkurisalzen gegen lösliche Thiosulfate.

Bevor wir weiter fortfahren, wird es nützlich sein, das interessante chemische Verhalten der Merkurisalze gegen Thiosulfate zu

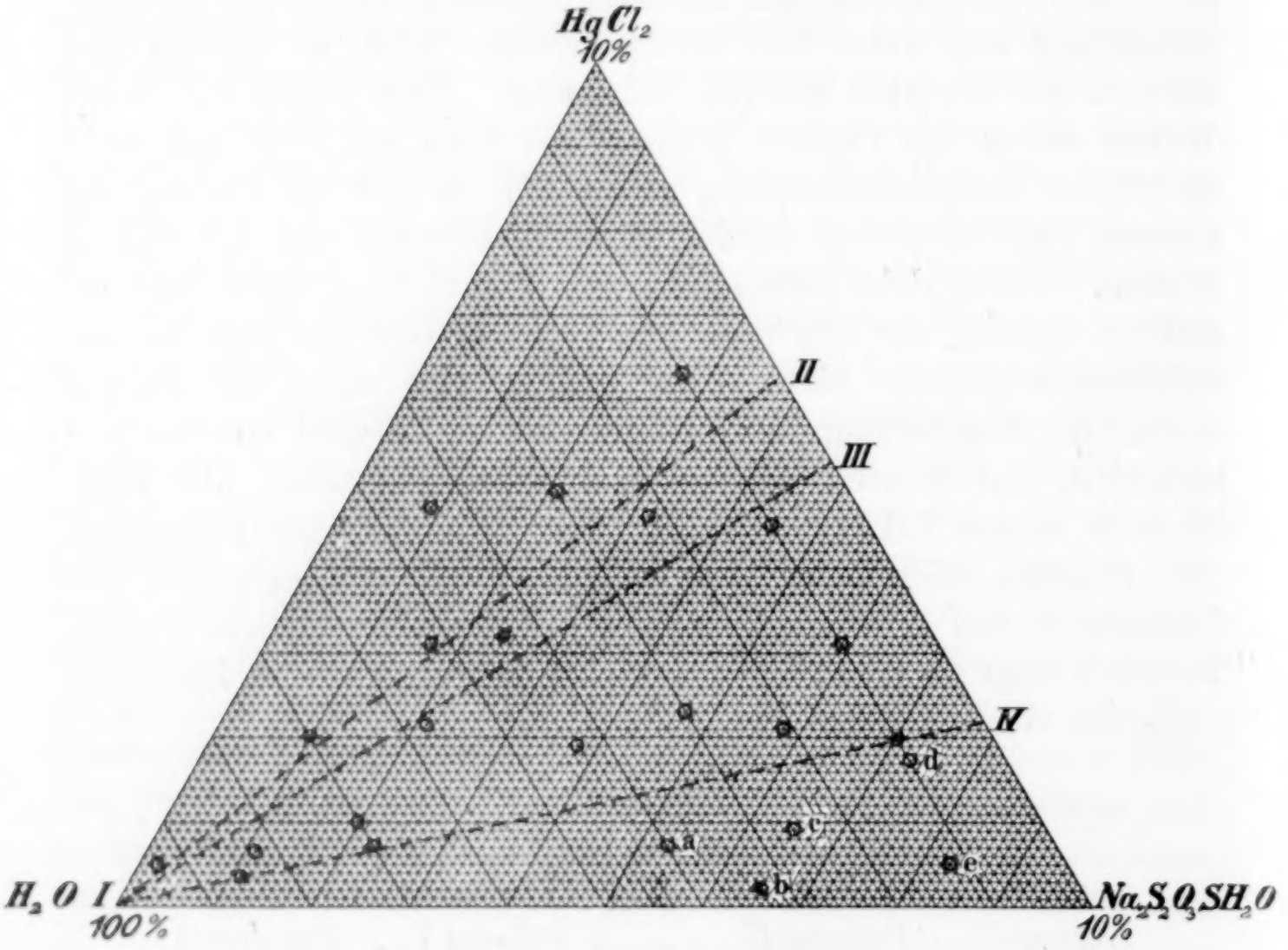


Fig. 5.
Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Quecksilberchlorid in Lösungen bei wechselnder Zusammensetzung.

erläutern, welches etwas kompliziert ist. Drei feste Phasen können erhalten werden aus solchen Lösungen, die insgesamt 0—20 % Salz enthalten. Für die Zwecke dieser Untersuchung schien es unnötig zu sein, die Konzentration noch mehr zu erhöhen. Es wurde gefunden, daß die chemischen Reaktionen ganz von den Verhältnissen

zwischen den Salzen abhängen, während die sich abscheidende Phase auch vom Verdünnungsgrade bedingt ist. Die Tatsachen können klar dargestellt werden durch ein Dreiecksdiagramm, aus dessen Betrachtung wir die Beziehung der festen Phase zur Zusammensetzung der Lösung, aus der sie sich abscheidet, erkennen können. Aber es ist zu bemerken, daß die Phasen nicht Gleichgewichtsbeziehungen darstellen, wenngleich die Beziehungen konstant sind. Das Diagramm Fig. 5 bezieht sich nur auf 10%ige Lösungen. Alle dargestellten Lösungen enthalten eine konstante Menge Natriumchlorid (2 g in 100 ccm), da man gefunden hatte, daß die Zersetzung von Natrium-Quecksilberchlorid viel langsamer fortschreitet als die von Quecksilberchlorid, und daß auf diese Weise scheinbar bessere Kristalle erhalten werden.

1. Alle Lösungen, die in der Zeichnung oberhalb der Linie I, II liegen, fällen weißes Merkurichlorosulfid $HgCl_2 . 2\,HgS$. Man erkennt, daß die Linie I, II alle Lösungen einschließt, in denen das Verhältnis von $HgCl_2$ zu $Na_2S_2O_3$ 3-molar : 2-molar ist, während alle Lösungen in dem bezeichneten Feld mehr Merkurichlorid enthalten als diesem Verhältnis entspricht. Die chemische Reaktion, die weiter unten bewiesen wird, ist folgende:

$$2\,H_2O + 3\,HgCl_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = HgCl_2 . 2\,HgS + 4\,NaCl + 2\,H_2SO_4.$$

2. Alle Lösungen, die in dem Feld liegen, das von I, II und I, III eingeschlossen ist, scheiden Gemische von $HgCl_2 . 2\,HgS$ und schwarzem HgS ab, welches offenbar amorph ist. Alle Lösungen auf der Linie I, III enthalten $HgCl_2$ und $Na_2S_2O_3$ im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol. Die chemische Reaktion ist

$$H_2O + Na_2S_2O_3 + HgCl_2 = 2\,NaCl + H_2SO_4 + HgS \text{ (schwarz)}.$$

3. Alle Lösungen, die zwischen den Linien I, III und I, IV liegen, scheiden anfangs schwarzes HgS aus, während später ein roter Niederschlag erhalten werden kann.

4. Die Linie I, IV umfaßt alle Lösungen, bei denen das Verhältnis von $HgCl_2$ zu $Na_2S_2O_3$ 1 Mol : 4 Molen ist. Die Hauptreaktion entspricht der Gleichung

$$HgCl_2 + 4\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + 3\,Na_2SO_4 + 4\,S + HgS.$$

Das hier gefällte Quecksilbersulfid ist anfangs eine tiefrote Modifikation, die nach dem Aussehen unter dem Mikroskop kein Zinnober, sondern eine neue Form ist, die unter dem Mikroskop

durchsichtig und orangefarben erscheint und niedrigere Brechungsindizes hat als Zinnober. Die Ausfällung dieser Phase schreitet fort, bis die Verdünnung der darüberstehenden Flüssigkeit auf etwa 1 % Merkurichlorid gefallen ist, worauf dann die schwarze Form kristallinisch sich mit ihm abscheidet.

Beweis für die angeführten Reaktionen. 1. Die Reaktion:

$$3\,HgCl_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O = HgCl_2.2\,HgS + 4\,NaCl + 2\,H_2SO_4.$$

Eine Lösung von 2.0 g NaCl, 1.64 g $HgCl_2$ und 1.000 g $Na_2S_2O_3.5\,H_2O$ in 100—200 ccm Wasser wurde kurze Zeit gekocht und dann filtriert. Währenddessen entwich kein Gas. Der dicke gelbliche Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, und Filtrat nebst Waschwässern auf 250 ccm verdünnt. Diese Lösung war frei von Quecksilber, gab mit Lackmus stark saure Reaktion und ließ durch Bariumchlorid deutlich die Gegenwart von Sulfat erkennen.

0.2011 g reines trockenes Natriumkarbonat erforderten von dieser Lösung 120.6 ccm zur Neutralisation, wobei Methylorange als Indikator zur Anwendung kam. Gefunden: 0.386 g H_2SO_4, berechnet aus der obigen Gleichung:[1] 0.394 g H_2SO_4.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2 g NaCl, 1.65 g $HgCl_2$ und 1.000 g $Na_2S_2O_3.5\,H_2O$ in etwa 200 ccm Wasser gekocht und wie vorher filtriert. Das Filtrat verdünnte man auf 500 ccm. Es enthielt kein Quecksilber[2] und kein Thiosulfat und war, wie vorher, stark sauer. Während der Reaktion entwickelte sich kein Schwefeldioxyd. 0.3006 g Na_2CO_3 erforderten zur Neutralisation 348.5 ccm Lösung bei Siedetemperatur unter Anwendung von Phenolphthlein als Indikator. Es wurden 0.3991 g Gesamtschwefelsäure gefunden, während sich aus der Gleichung 0.3955 g berechnet. Sorgfältig gewaschene Niederschläge, die man in der angegebenen Weise hergestellt hatte, wurden getrocknet und analysiert. Bei allen kam nur ein kleiner Überschuß von Merkurichlorid zur Anwendung, da ein großer Überschuß fein verteilte, schwierig auswaschbare Niederschläge lieferte.

	Gefunden:			Berechnet für
	1	2	3	$HgCl_2.2\,HgS$:
Hg	81.51	—	—	81.58
Cl	—	9.37	—	9.41
H_2O	0.44	—	0.48	—

2. Die Reaktion:

$$H_2O + HgCl_2 + Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + HgS + H_2SO_4.$$

[1] Es ist daran zu erinnern, daß Thiosulfat die Formel $Na_2S_2O_3.5\,H_2O$ hat.

[2] Es kann sein, daß der geringe Überschuß an Quecksilber durch den Niederschlag absorbiert wurde.

1.000 g $HgCl_2$ und 2.0 g NaCl wurden in Wasser gelöst und zu einer Lösung von 0.920 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ hinzugefügt, so daß das Gesamtvolumen etwa 150 ccm betrug. Ein dicker gelber Niederschlag wurde in der Kälte erhalten, wahrscheinlich Merkurithiosulfat, das sich beim Sieden schwarz färbte. Eine sorgfältige Prüfung des Niederschlages auf Chlor zeigte, daß davon nur eine Spur vorhanden war.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine Lösung von 1.10 g $HgCl_2$, 2.0 g NaCl und 1.000 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ in 150 ccm Wasser kurze Zeit gekocht und filtriert. Filtrat und Waschwässer wurden auf 250 ccm verdünnt. Die entstehende Lösung enthielt kein Quecksilber, war aber stark sauer. 0.2024 g reines trockenes Na_2CO_3 erforderten 119.4 ccm der Lösung zur Neutralisation mit Phenolphthalein bei Siedetemperatur. Gefundene Gesamt-Schwefelsäure: 0.3921 g; berechnet aus der Gleichung: 0.3951. Bei einer Wiederholung stellte man eine mit der ersten identische Lösung her, wusch den Niederschlag aus und filtrierte. Filtrat und Waschwässer wurden auf 250 ccm wie vorher verdünnt. 0.2029 g reines trockenes Na_2CO_3 erforderten 119.5 ccm Lösung zur vollständigen Neutralisation. Gefundene Gesamt-Schwefelsäure: 0.3927; berechnet aus der Gleichung: 0.3951 g.

3. Die Reaktion:

$$HgCl_2 + 4Na_2S_2O_3 = HgS + 4S + 2NaCl + 2Na_2SO_4.$$

Dies ist die Hauptreaktion bei 100° in verschlossenen Röhren, wenn Thiosulfat in hinreichendem Überschuß vorhanden ist. Die Lösung ist jedoch im allgemeinen schwach sauer, und wenn man sie im offenen Gefäß kocht, entweichen beträchtliche Mengen Schwefeldioxyd. Alles Quecksilber wird ausgefällt, und zwar in zwei verschiedenen Schichten. Die untere Schicht, die natürlich zuerst gefällt wird, ist glänzend rot und besteht aus dem neuen hexagonalen Quecksilbersulfid, das wir β'-HgS[1] nennen wollen. Die Oberschicht besteht aus einem Gemisch dieser Form mit Metacinnabarit α'-HgS. Der ganze Niederschlag hat nach dem Mischen eine braune Farbe, fast genau wie Bleiperoxyd. Es enthält α'-HgS und β'-HgS in fast gleichen Mengen, wie man bestimmen konnte, indem man die Farben

[1] Zur Bezeichnung der stabilen Form werden wir das Symbyl σ verwenden und für monotrope Formen die gestrichelten Symbole α', β' zur Unterscheidung von den enantiotropen Formen, für welche gewöhnlich die Buchstaben ohne Akzent Verwendung finden.

verschiedener Gemische der reinen Stoffe damit verglich. Zum Beweis für die obige Reaktion geben wir die folgenden Daten.

Tabelle 10.

Einwirkung von $HgCl_2$ auf einen großen Überschuß von $Na_2S_2O_3$.

Nr.	$HgCl_2$ angew. g	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ angew., g	NaCl angew. g	H_2O angew. ccm	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ verbr.	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ berechnet	HgS+S gefunden	HgS+S berechnet	HgS gefunden	HgS berechnet
1	1.000	5.000	2.0	75	3.66	3.66	1.32	1.33	0.86	0.85
2	1.000	5.000	2.0	75	3.56	3.66	1.29	1.33	0.82	0.85

Diese Zahlen wurden in der auf S. 137 beschriebenen Weise erhalten, d. h. der Überschuß von Thiosulfat wurde bestimmt durch Titration aliquoter Teile des Filtrates mit Jod. Das Gesamtgewicht des mit Alkohol gewaschenen und getrockneten Niederschlages wurde dann genommen und schließlich das Gewicht des Sulfids nach Extraktion des Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff, Auswaschen des Überschusses mit Äther und Trocknen ermittelt.

Metacinnabarit: α'-HgS. Der natürliche Metacinnabarit ist in reinem Zustande vollkommen schwarz und kristallisiert; er wird im allgemeinen als reguläres Mineral betrachtet, wenngleich die kristallographischen Daten nur schwach sind. Wir haben schwarzes kristallisiertes Merkurisulfid nur nach einem Verfahren erhalten, nämlich durch Einwirkung eines Überschusses von Natriumthiosulfat auf Natriummerkurichlorid in verdünnter Lösung. Aus den früher mitgeteilten Tatsachen ergibt sich, daß mäßig konzentrierte Lösungen (10 % oder 25 % Gesamtsalz), die die Substanzen im Verhältnis $HgCl_2 : 4Na_2S_2O_3$ enthalten, zuerst einen roten Niederschlag liefern, dessen Bildung fortschreitet, bis die Konzentration des Merkurichlorids fast 1 % ist, worauf sich dem roten Niederschlag ein schwarzes kristallisiertes Sulfid beimengt. Die Lösungen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* Fig. 5 schieden ein Gemisch der beiden Formen von Beginn ab. Die Bildung der roten Form kann völlig unterdrückt werden durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung vor dem Sieden. Bei sechs verschiedenen Versuchen, wo die Konzentration von Quecksilberchlorid konstant 1 g in 700 ccm Wasser blieb, und das Thiosulfat von 2 g bis 20 g variierte, verhinderte der Zusatz von 4 Tropfen 30 %iger H_2SO_4 vollkommen die Bildung des durchsichtigen roten Sulfids. Dies wurde bewiesen durch mikroskopische Prüfung der Produkte. Wenn man andererseits die Säure fortließ, während alle

anderen Bedingungen unverändert blieben, so mischte sich eine große Menge der roten Form (β'-HgS) bei. Um das schwarze α'-HgS in Mengen zu erhalten, die für die Bestimmung des spezifischen Gewichts ausreichten, benutzten wir die folgende Lösung: 6 g $HgCl_2$, 60 g NaCl, 12 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ in 4 l Wasser. 10 ccm 30 %ige Schwefelsäure wurde zugefügt, und die Lösung gekocht, bis der Niederschlag vollständig war. Mehr als die proportionale Menge Säure war somit erforderlich für das größere Volumen der Lösung. Nach sorgfältigem Waschen wurde der Niederschlag mit Alkohol und Äther getrocknet; dann entfernte man den Schwefel durch wiederholte Digestion mit Schwefelkohlenstoff, wusch mit Äther und trocknete durch Erhitzen im Vakuum auf 250°. Das Präparat enthielt nur eine Spur eingeschlossenes Salz. Eine gewogene Menge löste man in Königswasser, verwandelte das Quecksilber durch überschüssige Salzsäure in Chlorid und fällte dies mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat dampfte man trocken, erhitzte es schließlich in einem tarierten Platintiegel auf Rotglut und brachte es zur Wägung. 0.3 mg Natriumsulfat erhielt man so auf 1 g Substanz = 0.03 %. Natürlich beweist dies nicht, daß das Natrium ursprünglich als Sulfat vorhanden war, wenngleich dies wahrscheinlich ist. Das Sulfid wurde durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd, bis es zum großen Teil verflüchtigt war, auf Wasser geprüft, wobei man dieses durch Calciumchlorid absorbierte. Natürlich war man so vorsichtig, die Sulfiddämpfe nicht in das Absorptionsrohr hinüber zu treiben, und nach dem Abkühlen des Apparates entfernte man das Kohlendioxyd durch trockene Luft. Wasser fand sich nicht. Unter dem Mikroskop war das Produkt offenbar vollständig kristallisiert, wenngleich es unmöglich war zu sagen, daß keine Beimischung von amorphem Sulfid vorhanden war.

Die langsame Fällung von Merkurisulfat oder Chlorid in stark sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff wurde gleichfalls zur Darstellung dieser Form versucht. Zu diesem Zweck benutzte man die auf S. 142 beschriebene Vorrichtung. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte keine Kristallflächen, und wegen seiner Undurchsichtigkeit war es unmöglich zu sagen, ob es kristallinisch war oder nicht. Ähnliche Produkte wurden auch durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelsäure auf metallisches Quecksilber in geschlossenen Röhren, die eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoff enthielten, erhalten. Bei hohen Temperaturen, etwa bei 200° und 300° ergab sich nach diesen zwei letzten Verfahren etwas Zinnober.

Eigenschaften von α'-HgS. Die Undurchsichtigkeit des schwarzen Quecksilbersulfids machten optische Prüfungen daran unmöglich. Der Versuch, meßbare Kristalle davon herzustellen, war überflüssig und deswegen konnte unser Produkt nicht mit Sicherheit mit Metacinnabarit identifiziert werden. Die folgenden Tatsachen machten jedoch die Identität sehr wahrscheinlich. Beide Mineralien sind in reinem Zustand selbst als Pulver vollkommen schwarz. Natürlicher Metacinnabarit wird als regulär betrachtet. Das Laboratoriumsprodukt erhielt man aus Thiosulfatlösungen in Form von rechtwinklig gekreuzten Balken, wie die Hauptachsen eines Würfels, wodurch man zu der Vermutung von Skelettkristallen des regulären Systemes geführt wurde. Das spezifische Gewicht verschiedener Produkte bei 25° war

I	II	III	IV	V	Mittel
7.592	7.586	7.642	7.588	7.568	7.60

Die Änderung bei diesen Bestimmungen wird vielleicht bedingt durch die Gegenwart von etwas amorphem Sulfid in wechselnden Mengen; durch das Mikroskop konnte dieser Punkt nicht entschieden werden.

Die besten Bestimmungen des spezifischen Gewichts von natürlichem Mineral liegen nahe bei 7.7. G. E. Moore,[1] der zuerst das Mineral beschrieb und benannte, sagte, daß das spez. Gew. von 7.701 bis 7.748 wechsele, „wegen des beigemischten Zinnobers". Genth und Penfield,[2] die die Zahl 7.706 an einer Probe Metacinnabarit von San Joaquin, Orange County, Californien, erhielten, sagen: „Farbe eisenschwarz, aber einige Stücke zeigen bereits eine Umwandlung in gewöhnlichen Zinnober, was sowohl durch eine gute Linse zu erkennen ist, wie auch durch das rotschwarze Pulver, das einige der Teilchen beim Zerreiben liefern". Es ist demnach wahrscheinlich, daß diese Werte etwas zu hoch sind; andererseits ist es möglich, daß die am künstlichen Produkt erhaltenen Werte etwas zu niedrig liegen, da es unmöglich war zu beweisen, daß dieses kein amorphes Material enthielt. In der Tat nennt Moore das Material amorph, aber kein anderer Forscher bestätigt diese Angabe. Beim Erhitzen für sich oder schneller mit Ammoniumsulfid oder verdünnter Schwefelsäure geht Metacinnabarit in Zinnober über. Dies gilt sowohl für das natürliche wie für das künstliche Mineral (siehe S. 166 ff.).

[1] *Amer. Journ. Sci.* **3** (1872), 36.
[2] *Amer. Journ. Sci.* **44** (1892), 383.

β'-HgS. Es ist bereits angegeben worden, daß die Fällung von Natriummerkurichloridlösungen mit Natriumthiosulfat im Verhältnis $HgCl_2 : 4Na_2S_2O_3$ ein schön rotes Sulfid liefert, das vom Zinnober verschieden ist. Wenn das Produkt von α'-HgS frei sein soll, so muß man es abfiltrieren, bevor die Fällung vollständig ist. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, mit ziemlich konzentrierten Lösungen, die 10—25 % Gesamtsalz enthalten, zu beginnen, und die Operation zu unterbrechen, wenn das Produkt noch glänzend rot ist. Durch direkte Prüfung ist gefunden worden, daß der Zusatz von 1 % schwarzem HgS zu dem zuerst gefällten Niederschlag (nachdem die beiden trocken sorgfältig gemischt sind) leicht durch das Auge entdeckt werden kann. Eine mikroskopische Prüfung führte in diesem Fall nicht zum Ziel. Nach der Farbe beurteilt, erhielt man unter den folgenden Bedingungen ein Produkt vom Reinheitsgrad 99.5 %. Zwei Lösungen von je 400 ccm wurden hergestellt; die eine enthielt 40 g NaCl und 34.4 g $HgCl_2$, die andere 125.6 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$. Die Lösungen müssen, wenn sie nicht ganz klar sind, filtriert werden, und dann wird die Natriummerkurichloridlösung allmählich unter fortwährendem Mischen zur Thiosulfatlösung zugesetzt. Die gemischte Lösung sollte keine Spur eines Niederschlages enthalten. Man bringt das Produkt so schnell wie möglich zum Sieden. Nach 12 Minuten etwa wird der Niederschlag schnell durch einen Heißwassertrichter filtriert und sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen. Die Temperatur der Lösung sollte während der Operation nicht erheblich fallen. In diesem Falle wird ein weiterer Niederschlag gebildet, der schwarz HgS enthält, wie man aus der Farbe sieht. Wenn das Filtrat Zimmertemperatur erreicht hat, wird die weitere Fällung sehr langsam. Wenn nun die oben stehende Flüssigkeit wieder zum Kochen erhitzt wird, so wird wiederum β'-HgS gebildet. Nachdem der Niederschlag durch Alkohol und Äther getrocknet ist, wird der freie Schwefel durch Kohlendisulfid entfernt. Daß die Substanz wirklich ein Quecksilbersulfid ist, ergibt sich aus der folgenden Analyse. Eine gewogene Menge Substanz wurde in kaustischem Alkali gelöst und die Lösung kurze Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Sodann fügte man einen geringen Überschuß verdünnter Schwefelsäure hinzu, und schließlich einen geringen Überschuß an Ammoniak. Das Merkurisulfid wurde dann gesammelt, von Schwefel befreit und nach Treadwell[1] zur Wägung gebracht.

[1] Quantitative Analyse, Übersetzung von Hall, S. 135.

HgS =	98.49 %
Cl =	0.10 %
Na_2SO_4 =	0.23 %
H_2O =	1.14 %
	99.96 %.

Wasser und Natriumsulfat wurden bestimmt nach den für die α'-Verbindung angegebenen Verfahren. Das Chlor war ohne Zweifel als Natriumchlorid vorhanden, und der Rest des Natriums lag wahrscheinlich in Form von Natriumsulfat vor. Wenn wir das Chlor und das Natrium in dieser Weise berechnen, so werden dadurch die Resultate nur wenig geändert. Die größere Menge Verunreinigung, die man hier gegenüber dem α'-HgS fand, wird ohne Zweifel bedingt durch die höhere Salzkonzentration, die man benutzen muß, um die β'-Form zu erhalten. Die Bestimmungen der Dichte und der Brechnungindizes wurden an Präparaten ausgeführt, die mehrere Stunden im Vakuum auf 250° erhitzt waren. Bestimmungen von Wasser und Natriumsulfat in zwei Proben ergaben folgendes:

I		II	
H_2O	Na_2SO_4	H_2O	Na_2SO_4
0.37 u. 0.46	0.49	—	0.33 %

Diese Pulver waren augenscheinlich homogen bei der Betrachtung durch das Mikroskop. Aber sie waren ganz fein und ihr spezifisches Gewicht war etwas wechselnd. Folgendes sind die Zahlen für diese Größe bei 25°:

I	II	III	IV	Mittel
7.221	7.215	7.179	7.199	7.20

Die Brechungsindizes im Lithiumlicht ergaben sich zu 2.58 und 2.82 (Merwin). Es kann kein Zweifel sein, daß hier eine neue Form von Quecksilbersulfid vorliegt, deren Eigenschaften von denen des Zinnobers vollkommen abweichen, wenngleich die Farbe des Pulvers nicht von dem gewöhnlichen Scharlach unterschieden werden kann.

Beziehungen der Quecksilbersulfide zueinander.

Wie Zink- und Cadmiumsulfid verflüchtet sich Quecksilbersulfid ohne zu schmelzen bei Atmosphärendruck. Der Druck erreicht eine Atmosphäre bei etwa 580°, wie man aus den Kurven in Fig. 6 erkennt. Bei diesen Versuchen wurde das Sulfid in einer

Atmosphäre von Schwefelwasserstoff erhitzt. Zinnober ist die stabile Form im ganzen Temperaturbereich bis zum Verflüchtigungspunkt. Daß die anderen beiden Formen beide monotrop sind, ergibt sich aus den folgenden Tatsachen. Bei 100° gehen α'-HgS und β'-HgS mit Ammoniumsulfidlösung in Zinnober über, während bei 200° dieselbe Umwandlung sehr langsam mit 30%iger Schwefelsäure statt-

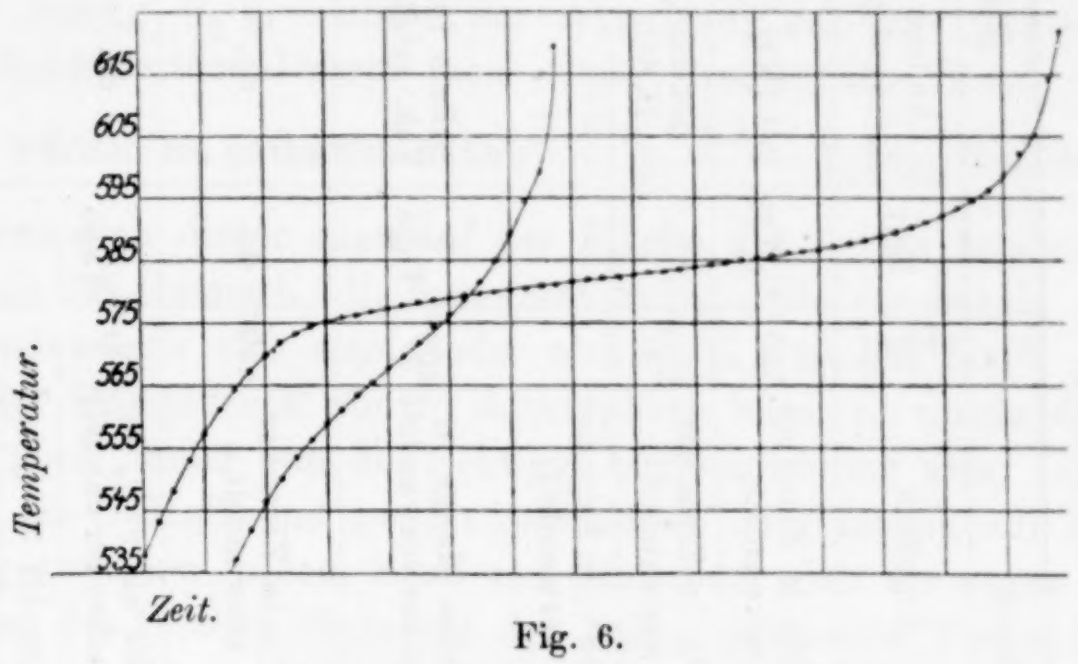


Fig. 6.

Sublimationskurven von σ-HgS.

findet. Bei 400°, 450°, 500° und 550° werden beide in Zinnober verwandelt, wenn man sie allein in ausgepumpten Glasröhren erhitzt. Die Erhitzung erfolgte in einem Nitratbad; Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse.

Das thermische Verhalten dieser Stoffe ist verwirrend. Zuerst wird Zinnober schwarz, wenn die Temperatur ansteigt. Dies wird nicht bedingt durch irgend eine Umwandlung, sondern lediglich durch eine Änderung in der Lichtabsorption mit steigender Temperatur; denn nachdem er mehrere Stunden auf 325° erhitzt war, nimmt er schnell beim Abkühlen seine Farbe wieder an. Wenn jedoch die Temperatur auf 445° oder vielleicht auf einen etwas niedrigeren Punkt gebracht ist, bleibt die Farbe dauernd schwarz. Dies wurde zuerst als eine Umwandlung in Metacinnabarit gedeutet. Aber bei der mikroskopischen Untersuchung fand sich nur Zinnober, während durch Zerreiben in einem Mörser sich zeigte, daß die Schwarzfärbung nur durch eine dünne Decke bedingt wird. Durch Vergleich der Farbe einer zerriebenen Probe von erhitztem Zinnober mit einem zerriebenen Gemisch des roten und schwarzen Sulfids fand man, daß ersteres nur 1% oder

Tabelle 11.

Thermisches Verhalten von Merkurisulfid.

σ-HgS Zinnober				α'-HgS Metacinnabarit				β'-HgS			
Temp.	Zeit	Andere Bedingungen	Ergebnis	Temp.	Zeit	Andere Bedingungen	Ergebnis	Temp.	Zeit	Andere Bedingungen	Ergebnis
100°	1 Tag	mit $(NH_4)_2S$	unverändert	100°		mit $(NH_4)_2S$	Völlig in Zinnober verwandelt	100°	½ Tag	mit $(NH_4)_2S$	Scheinbar ganz in Zinnober verwandelt
				200°	2 Tage	do.	95 % in Zinnober verwandelt	200°		mit 30 % H_2SO_4	Langsame Umwandlung in Zinnober
				200°	4½ Tage	mit 30 % H_2SO_4	ca. 10 % in Zinnober verwandelt				
400°	5 Tage	Allein im Vak. erhitzt	Weniger als 1 % α'-HgS	400°	5 Tage	Allein im Vak. erhitzt	Kleine Menge in Zinnober verwandelt	400°	5 Tage	Allein im Vak. erhitzt	Hatte die Farbe eines Gemisches von 35 % α'-HgS u. 65 % Zinnober
450°	do.	do.	ca. 1 % α'-HgS	450°	do.	do.	95 % in Zinnober verwandelt	450°	do.	do.	Hatte die Farbe eines Gemisches von 15 % α'-HgS u. 85 % Zinnober
500°	3 Tage	do.	Weniger als 1 % α'-HgS	500°	3 Tage	do.	Mehr als 99 % in Zinnober verwandelt	500°	3 Tage	do.	Mehr als 99 % in Zinnober verwandelt
				570°	do.	do.	Mehr als 99 % in Zinnober verwandelt				

weniger schwarzes Sulfid enthielt. Dasselbe Endprodukt wurde erhalten, in welcher Form man das Quecksilbersulfid erhitzte, vorausgesetzt, daß die Temperatur nur bis auf 500° stieg, und es zeigte sich keinerlei Änderung beim Erhitzen auf 550°. Dies ist schwierig zufriedenstellend zu erklären. Möglicherweise ist die Schicht auf eine Kondensation des Dampfes zur schwarzen Form zurückzuführen. Das Volumen des Rohres war etwa 0.5 ccm und das Gewicht des Sulfids betrug $^1/_2$ g. Unter der Annahme, daß die Röhren mit nicht dissoziiertem Dampf von einer Atmosphäre Druck gefüllt waren, würden sie enthalten haben $\frac{116 \times 0.09}{2} = 5.2$ mg Sulfiddampf, und wenn sich dieser ganz auf der Fläche des Sulfids kondensierte, so würde das Gemisch $1\,^0/_0$ schwarzes Sulfid enthalten haben. Offenbar kondensierte sich wenig oder nichts am Glas bei 500°. Selbst wenn der Dampfdruck nur $^1/_2$ Atmosphäre wäre, so würde das Ergebnis noch immer von der richtigen Größenordnung sein. Die Resultate am β'-HgS sind zwar entscheidend im Hinblick auf die Beziehung zwischen diesem Stoff und Zinnober; aber sie sagen nichts aus über die relative Stabilität der beiden instabilen Formen. Mit Ammoniumsulfid scheint β'-HgS langsamer als die α'-Form umgewandelt zu werden, wenngleich es sehr schwer ist, kleine Körner von Zinnober in der Masse des ersteren zu entdecken. Wenn wir wiederum nach dem Verhalten von β'-HgS beim Erhitzen in luftleeren Röhren urteilen, möchten wir schließen, daß es durch die α'-Form bei seiner Umwandlung in Zinnober hindurchgeht (siehe Tabelle 11). Hierdurch wäre die β'-Form die am wenigsten stabile, was auch danach zu erwarten wäre, daß es in der Natur nicht gefunden wird. Jedoch die scheinbar große Menge des schwarzen Sulfids im β'-HgS während der ersten Stufen der Umwandlung mögen vielleicht nichts anderes sein, als eine Oberflächenschicht auf den zahlreichen kleinen Körpern, die beim Zerreiben auch noch schwarz bleiben, weil sie dem Zerdrücken durch das Pistill entgehen. Am Ende der Umwandlung ist β'-HgS immer in die verhältnismäßig großen Zinnoberkristalle verwandelt, in denen natürlich die Oberfläche stark vermindert ist. Die schwarze Umhüllung sollte, wenn unsere Erklärung zutrifft, hier dicker sein, aber das Zerreiben möchte wohl ein Pulver von röterer Tönung geben. Wir fanden in Übereinstimmung mit dieser Vermutung, daß ein sehr reines scharlachfarbenes Pulver (nicht sublimierter Zinnober) auch beim Erhitzen ein Produkt gab, das nach dem Zerreiben beträchtlich dunkler war

als ein Produkt, welches man durch Erhitzen von gröberem Zinnober erhielt.

Ob nun unsere Erklärung richtig ist oder nicht, es steht fest, daß Metacinnabarit und das neue β'-HgS beides monotrope Formen sind, während Zinnober stabil ist.

Genetische Verhältnisse der natürlichen Quecksilbersulfide.

Der Beweis für die geologische Ansicht, daß Zinnober ein Produkt alkalischer Lösungen sei, ist überzeugend. Die enge und konstante Vergesellschaftung des Minerals mit plutonischen Gesteinen ist bezeichnend, während es an zwei wohlbekannten Orten, nämlich bei Steamboat Springs, Nev.[1] und Sulphur Bank, Cal., es noch jetzt aus alkalischen Wässern abgesetzt zu werden scheint. Posepny[2] gibt an, daß an der zuerst genannten Stelle sich offenbar Pyrit neben ihm ausscheide. Zinnober ist demnach ohne Zweifel ein primäres Mineral. In einigen Fällen scheint es auch sekundär zu sein, da Quecksilbertetraedrit sich leicht zu Sulfat oxydiert und die nach unten fließenden Lösungen auf anderen Sulfiden in tieferen Schichten als Zinnober gefällt zu sein scheinen (Lindren).

Metacinnaborit andererseits ist als ein charakteristisches sekundäres Mineral betrachtet worden. Es fand sich in der Nähe der Oberfläche im Knoxvilledistrikt, Cal., und ist nicht weiter unten aufgefunden worden. Ein großer Teil der Erze in der Baker Mine und in den oberen Niveaus der Reddington Mine waren Metacinnabarit.[3] Melville[4] beschreibt ein Vorkommen von Metacinnabarit in den New Almaden Minen, Santa Clara Co., Cal., wo Zinnober und Quarz innig gemischt sind, während Metacinnabarit auf dem Quarz kristallisiert ist und „sicherlich später als dieser" entstand.

Metacinnabarit von Idria ist nach Schrauf[5] weit jünger als der Zinnober, welcher unter ihm liegt, und hat sich offenbar gebildet seit Eröffnung der Mine. Er kommt hier in halbkugeligen Kristallaggregaten vor, wodurch Schrauf auf den Gedanken kam, daß er sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Kugeln von metallischem Quecksilber gebildet habe, die stets den Zinnober

[1] W. P. Blake, *Amer. Journ. Sci.* [2] **17** (1854), 438.

[2] *Trans. Min. Eng.* **1893**, 228.

[3] Becker, U. S. G. S. Monograph 13, S. 284.

[4] *Amer. Journ. Sci.* **40** (1890), 293.

[5] Über Metacinnabarit von Idria und dessen Paragenese. Jahrb. d. k. k. Geol.-Reichs **41** (1891), 379—399; *N. J. Min.* **1893**, I. Ref. 465.

begleiten. SCHRAUF bezieht sich auf die Versuche von FLECK, die ihn zu der Ansicht führten, daß Metacinnabarit sich in Gegenwart von Schwefelsäure bilde. Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß Metacinnabarit gewöhnlich mit Markasit vergesellschaftet ist, wenigstens in diesem Lande.[1]

Wir wollen nun sehen, wie diese Beobachtungen in der Natur mit den im Laboratorium gefundenen Tatsachen übereinstimmen. Zuerst wurde gefunden, daß Zinnober sich sehr leicht bildet bei mäßig niedrigen Temperaturen (80—100°) durch die Einwirkung verdünnter Alkalisulfidlösungen auf Merkurisalze. IPPEN[2] erhielt gute Kristalle bei 45° in zwei Monaten. Niemals und unter keinen Bedingungen haben wir Metacinnabarit als Produkt alkalischer Lösungen beobachten können.

Schwarzes kristallisiertes Quecksilbersulfid wurde erhalten durch langsame Fällung von Merkurisalzen in sauren Lösungen durch lösliche Thiosulfate. Die Kristalle waren nicht meßbar, und da sie undurchsichtig sind, konnten sie nicht direkt identifiziert werden. Es zeigten sich jedoch einige Andeutungen dafür, daß sie regulär waren und die Identität beider ist wahrscheinlich. Das Zusammentreffen von natürlichem Metacinnabarit mit Markasit in den Lagern des Westens der Vereinigten Staaten ist in dieser Beziehung wichtig, weil beide von den Geologen als charakteristische sekundäre Mineralien betrachtet werden, d. h. sie wurden direkt oder indirekt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus Lösungen gefällt, die sich durch Oxydation der Sulfide in der Nähe der Oberfläche gebildet hatten. Solche Wässer würden natürlich die Metalle in Form von Sulfaten und daneben freie Schwefelsäure enthalten, wenn Pyrit oder anderes Sulfid von diesem chemischen Typus eines der oxydierten Mineralien war.

Markasit ist bereits synthetisch aus einer solchen Lösung hergestellt worden.[3]

Chemische und geologische Beziehungen von Tiefen- und Oberflächenwasser.

Der Unterschied im chemischen Charakter zwischen „aufsteigenden“ und „absteigenden“ natürlichen Wässern ist wohlbekannt. Wie bereits angegeben, führt unsere Kenntnis der Zusammensetzung

---

[1] BECKER, l. c. S. 285. — PENFIELD, *Amer. Journ. Sci.* **29** (1885), 452.

[2] *Tscherm. Mitteil.* **14** (1895), 114.

[3] ALLEN, CRENSHAW u. JOHNSTON, *Amer. Journ. Sci.* **33** (1912), 179; *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 213.

heißer Quellen sowie das chemische Verhalten der gewöhnlichen Mineralien gegen heißes Wasser zu dem Schluß, daß die erstere Klasse allgemein alkalisch sein muß. Chloride, Bikarbonate und Sulfide besonders der Alkalimetalle sind die charakteristischen Bestandteile. Andererseits enthalten Oberflächenwasser aus der Nähe von Sulfiden natürlich Sulfate als Oxydationsprodukte und sind im allgemeinen sauer wegen des häufigen Vorkommens von Pyrit und Markasit.

Nun ist es eine bemerkenswerte Tatsache, daß die Kristallform einer Anzahl von Mineralien bestimmt ist durch die saure oder alkalische Natur der Lösungen, aus denen sie kristallisieren. Wir finden drei Paare von Mineralien, nämlich Pyrit und Markasit (FeS_2), Sphalerit und Wurtzit (ZnS) und Zinnober und Metacinnabarit (HgS), von denen ein Glied nur aus sauren Lösungen kristallisiert, das andere Glied jedoch auch aus alkalischen Lösungen. Überdies ist es immer die stabile Form, die aus alkalischen Lösungen entsteht, während die instabile nur sich aus sauren Lösungen bildet. Die alkalischen Lösungen lassen nie eine andere als die stabile Form entstehen, während aus sauren Lösungen je nach den Bedingungen stabile und instabile Formen sich bilden können.

Diese Feststellung ist nur einer Einschränkung unterworfen: nämlich unser synthetisches schwarzes kristallisiertes Quecksilbersulfid ließ sich nicht positiv als Metacinnabarit identifizieren, wenngleich es wahrscheinlich diese Substanz gewesen ist.

Wir finden in der chemischen Literatur ein gut beglaubigtes Beispiel derselben Regel. Schoch[1] findet zwei kristallisierte Oxychloride des Quecksilbers von der Zusammensetzung $HgCl_2.2HgO$. Das eine von diesen ist rot und verwandelt sich leicht in das andere schwarze durch die Einwirkung von Alkalikarbonat- oder Chloridlösungen. Die letztere Form ist demnach die stabile, wenigstens bei niederen Temperaturen. Die Bedingungen für die Bildung dieser beiden Stoffe sind im wesentlichen identisch, nur mit dem Unterschied, daß für die Darstellung der roten (instabilen) Form die Lösung schwach sauer sein muß, während man die schwarze (stabile) Form aus schwach alkalischen Lösungen erhält.

Die geologischen Beweisstücke, soweit sie zur Hand sind, scheinen bemerkenswert gut mit den angeführten Tatsachen übereinzustimmen. Sphalerit, Pyrit und Zinnober sind primäre Mineralien;

[1] *Amer. Chem. Journ.* **29** (1903), 335.

Markasit, Metacinnabarit und scheinbar Wurtzit sind charakteristische sekundäre Mineralien. Wie oben auseinandergesetzt, können Pyrit, Sphalerit und Zinnober aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff unter gewissen Bedingungen gebildet werden, und demnach sind wir nicht überrascht zu finden, daß sie sekundär sowohl wie primär auftreten können. Eine Tatsache über das Vorkommen von Markasit und Metacinnabarit ist noch zu erwähnen. Beide finden sich bisweilen mit Kalzit vergesellschaftet. Ob sie paragenetisch sind oder nicht, ist eine zweifelhafte Frage (LINDGREN). Wenn der Kalzit nicht den Sulfiden nachgefolgt ist, würde man zu der Annahme geführt, daß die ursprüngliche Lösung Bikarbonate und Sulfate enthalten haben muß. Die synthetische Untersuchung würde uns zu der Erwartung führen, daß aus einer solchen Lösung Pyrit entsteht; jedoch ist die für die Bildung von Markasit erforderliche Menge Säure bei niederen Temperaturen sehr gering und es mag sein, daß die Reaktion $FeSO_4 + H_2S + S = FeS_2 + H_2SO_4$ Markasit hervorbringt, wenn die anfängliche Konzentration der Säure nicht größer war, als sie in Calciumbikarbonatlösungen ist. Es würde wahrscheinlich Schwierigkeiten machen, dies durch den Versuch zu bestätigen oder zu widerlegen. Im Laboratorium sind wir gewöhnlich gezwungen, bei höheren Temperaturen und mit konzentrierteren Lösungen zu arbeiten als die Natur es tut, um in der begrenzten Zeit, die zur Verfügung steht, überhaupt Kristalle zu erhalten.

Es wird von Interesse sein festzustellen, ob andere ähnliche Fälle von Polymorphie (oder Isomerie) existieren, wo die Kristallform durch die chemische Zusammensetzung der Lösung bestimmt ist.

Es kann auch sein, daß die Azidität oder Alkalität der Lösungen in gewissen Fällen die Zusammensetzung der Mineralien bestimmt. So zeigt die chemische Erfahrung, daß das Mineral Chalcopyrit $CuFeS_2$ synthetisch aus alkalischen Lösungen hergestellt werden kann, während doch allgemein bekannt ist, daß Kupfer von Eisen durch Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen getrennt wird. Die Geologen betrachten Chalcopyrit gewisser Örtlichkeiten als ein sekundäres Mineral. Es würde übereilt sein, in eine chemische Diskussion dieser Frage jetzt einzutreten; der Fall genügt, um unsere Meinung zu illustrieren. Es sind bereits genügend Versuche ausgeführt worden, um zu zeigen, daß der Unterschied im chemischen Charakter zwischen sauren und alkalischen Lösungen, also im allgemeinen zwischen Tiefen- und Oberflächenlösungen von höchster Wichtigkeit in der Geochemie ist.

IV. Mikroskopische Untersuchung.

Zinksulfid.

Amorphes Zinksulfid. Prüft man die Teilchen von Zinksulfid sofort nach ihrer schnellen Ausfällung in pulveriger Form, so erkennt man, daß sie kugelig sind und Durchmesser von 0.0002 bis 0.0005 mm besitzen. Wenn die Fällung langsam erfolgt, und die Lösung gerührt wird, so nimmt die Größe der Teilchen zu, und nach dem Stehen in Berührung mit der Lösung können sie sich zu Krusten oder Büscheln zusammenlagern, woraus hervorgeht, daß sie halbflüssig sind. In der Tat werden die Aggregate beim Zusammenpressen unter dem Deckglas abgeflacht und brechen auf wie eine steife Gallerte. Die Massen enthalten, obwohl sie gallertartig sind, nur sehr wenig Wasser. Bei verschiedenen Gelegenheiten wurde beobachtet, daß solche Massen nach dem Pressen deutliche Doppelbrechung (wahrscheinlich kristallinisch) zeigen. Wenn der Niederschlag sich sehr langsam in sauren Lösungen ohne Rühren bildet, wie bei der Doppelrohrmethode, so ist er erstens zum Teil in Form von kompakten geschichteten Krusten von entschiedener Doppelbrechung, mit a parallel zur Oberfläche und zweitens zum Teil in Kugeln, die Sphäruliten ähnlich sind und a parallel zur Oberfläche haben. Diese Krusten und Kugeln sind so weit erhärtet, daß sie brüchig und körnig zu werden beginnen, doch sind ihre Brechungsindizes[1] viel geringer als die der kristallinischen Formen von Zinksulfid, Sphalerit und Wurtzit. Die Ergebnisse einer großen Anzahl Messungen sind hier zusammengestellt.

Reiner Sphalerit	$n_{Li} = 2.34$
Reiner Wurtzit	$\varepsilon_{Li} = 2.35$ $\omega_{Li} = 2.33$
Reine amorphe steife Gallerte	$n_{Li} = 2.18—2.25$
Unreine amorphe doppeltbrechende Kugeln	$n_{Li} = 2.18—2.24$

Verschiedene Schichten des erhärteten amorphen Produktes können sehr verschiedene Brechungsindizes besitzen, die vielleicht verschiedene Zusammensetzung anzeigen. Die Doppelbrechung, die dies amorphe Material zeigt, ist wahrscheinlich veranlaßt durch die Zugwirkungen, die in diesen nicht homogenen Massen während der Erhärtung auftreten. Bei Temperaturen oberhalb 200° werden diese

[1] Gemessen unter dem Mikroskop in Gemischen von amorphem Schwefel und Selen; siehe *Amer. Journ. Sci.* **34** (1912), 42.

amorphen Krusten und Kugeln bald teilweise oder völlig kristallinisch, d. h. das entstehende Produkt hat den Brechungsindex: $n_{Li} = 2.34$.

Sphalerit. Die isometrische Kristallform von Zinksulfid, Sphalerit, wurde aus Lösungen und geschmolzenen Salzen in den folgenden typischen Trachten erhalten: Bei etwa 800° aus geschmolzenem Natriumchlorid trat es auf in Form von verzerrten Dodekaedern von etwa 0.1 mm Länge; bei 350° bildeten sich aus einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfid Dodekaeder und Tetraeder von 0.01 mm Durchmesser; bei 200° bildeten sich in 11 Tagen in einer ähnlichen Lösung nur Tetraeder. Der Brechungsindex dieser Kristalle für Lithiumlicht wurde nach Bestimmungen unter dem Mikroskop zu 2.340 ± 0.005 ermittelt. Aus sauren Lösungen konnten Kristalle nicht beobachtet werden, sondern man sah nebeneinander in einigen Präparaten Kugeln und Krusten von amorphem Zinksulfid und ähnlich gestaltete Massen ohne Doppelbrechung und mit dem hohen Brechungsexponenten. Diese waren in einigen Fällen mit ganz kleinen Flächen bedeckt. Es scheint, daß ein amorpher Niederschlag sich zuerst bildet und daß dieser dann, wahrscheinlich nachdem er erhärtet ist, kristallisiert.

Wurtzit. Die hexagonale Form Wurtzit schied sich aus Lösungen in drei extremen Trachten ab. 1. Prismatische, hemimorphe Kristalle, stark gestreift quer durch die Prismenflächen, bis zu 0.8 mm lang bei Bildung im Doppelrohr in einer sauren Lösung nach zwei Tagen bei etwa 375°. 2. Kristalle, tafelig parallel zur Basis, und modifiziert durch verschiedene Pyramiden an jedem Ende, kamen neben diesen Prismen vor. 3. Erhärtete amorphe Kugeln, aus sauren Lösungen bei hohen Temperaturen gebildet, werden in zusammenhängende Massen von sehr kleinen doppeltbrechenden Körnern umgewandelt, die den mittleren Brechungsindex von Wurtzit haben. In zwei Fällen sah man deutlich radialfaserige Formen mit den charakteristischen Eigenschaften von Wurtzit, die parallel zum Prisma verlängert waren. Diese Struktur findet man in den natürlichen Schalenblenden. Der Versuch hat gezeigt, daß die Aggregate, eingetaucht in Methylenjodid und im gewöhnlichen Licht betrachtet, völlig isotrop erscheinen können. Wenn sie jedoch in einem roten Gemisch von Schwefel und Selen untersucht werden, das ungefähr denselben Brechungsindex hat wie die Aggregate, so zeigt sich, daß sie im künstlichen Licht deutlich doppeltbrechend sind.

Der durch Sublimation erzeugte Wurtzit kann in zarten Nadeln

oder in kleinen dicken Prismen auftreten. Solche Kristalle, aus reinem Zinksulfid hergestellt, wurden zur Bestimmung der Brechungsindizes unter dem Mikroskop benutzt. Folgende Werte wurden erhalten: $\omega_{Li} = 2.330$, $\varepsilon_{Li} = 2.350$; $\omega_{Na} = 2.356$, $\varepsilon_{Na} = 2.378$. Eine unabhängige Messung von $\varepsilon - \omega$ an den Prismen gab 0.019 für Lithiumlicht und 0.020 für Natriumlicht.

Beobachtungen an natürlichem Sphalerit und Wurtzit.

Proben von mehr als 20 Fundstätten der natürlichen Mineralien wurden optisch untersucht. Mit einem Prisma des hell ambrafarbigen Sphalerits von Sonora wurden die Brechungsexponenten für Natrium- und Thalliumlicht genau in einem Spektrometer bestimmt. Die erhaltenen Werte waren 2.3688 ± 0.0001 und 2.3990 ± 0.0002. Wenngleich dies Material der reinste erhältliche natürliche Sphalerit ist (er enthält nur 0.22 % FeS), ist die Verunreinigung doch hinreichend, um den Brechungsindex um 0.0006 für Natriumlicht und 0.0007 für Thalliumlicht (S. 177) zu erhöhen. Der Brechungsexponent für reinen Sphalerit ist demnach $n_{Na} = 2.3682$, $n_{Tl} = 2.3983$, und zwar wahrscheinlich bis auf 0.0002 genau.

Die Dipersion des Sonora-Sphalerits wurde bestimmt aus Messungen an zwei Prismen, wobei man ein Goniometer und den monochromatischen Illuminator benutzte. Der Illuminator wurde korrigiert durch Beobachtungen der Linien von Li, Na, Tl, Sr (blau).

Wellenlänge	Brechungsindex
420	2.517
434	2.493
486	2.436
535	2.399
589	2.369
630	2.353
671	2.340
760	2.320

Der Einfluß von gelöstem Eisensulfid auf die Brechungskonstanten von Sphalerit und Wurtzit.

Natürliche Blenden können bis zu 30 % FeS enthalten. Eisenhaltige Blenden sind tief gefärbt, aber in sehr dünnen Schichten zeigen sie ein klares Orangebraun im durchfallenden Licht. Die Blende von Sachsen mit 28.2 % FeS absorbiert in zunehmenden Mengen Licht vom roten Ende des Spektrums bis gegen 450 $\mu\mu$, wo sie praktisch undurchsichtig ist. Der durch Erhitzen dieser

Blende entstehende Wurtzit ist etwas heller gefärbt, aber er ist nicht deutlich pleochroitisch in irgend einem Teil des Spektrums. Sein mittlerer Brechungsexponent liegt sehr nahe dem Brechungsexponenten der Blende, und zwar fand man ihn zu 0.005 kleiner, und seine Doppelbrechung zu etwa 0.02. Die wechselseitigen optischen Beziehungen von Sphalerit und Wurtzit sind demnach nicht merklich geändert durch die Gegenwart großer Mengen von Eisen.

Die absoluten Werte der Brechungsexponenten werden durch FeS sehr vergrößert. Die folgende Tabelle zeigt den Charakter der

Fundort	FeS (MnS) %	d	n_{Li}	n_{Na}	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n-1}{d}$ ber. für FeS	
					Li	Na	Li	Na
Sonora	0.2	4.090	2.34	2.37	0.328	0.335	—	—
Spanien	8.6	4.023	2.36	2.40	0.338	0.348	0.442	0.488
Australien	17.0	3.98	2.38	2.43	0.346	0.358	0.436	0.471
Sachsen	28.2	3.935	2.395	2.47	0.355	0.373	0.427	0.470

Änderung für Sphalerit. Dieselben Werte gelten auch für Wurtzit innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen des Brechungsexponenten, die wahrscheinlich etwa 0.005 betragen aus Mangel an Homogenität der Blende und wegen der Beobachtungsfehler. Die in der Tabelle angeführten Analysen und Dichten stammen von Allen und Crenshaw. Unter der Annahme, daß FeS als Troilit mit einer Dichte von 4.78 gelöst ist, ist der mittlere Brechungsindex von Troilit, berechnet unter Annahme einer additiven Beziehung, 3.08 für Lithiumlicht und 3.25 für Natriumlicht. Wenn jedoch die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ bei einer solchen Berechnung benutzt wird, so wird der Brechungsindex für Lithiumlicht 4.7. Eine so große Abweichung zeigt, daß die additive Beziehung der Brechungskonstanten in diesem Falle nicht zutreffen, oder daß eine andere Form von FeS als Troilit in der Blende vorhanden ist. Die letztere Möglichkeit ist die wahrscheinlichere, denn Mischkristalle von Troilit und Sphalerit sollten mittlere Dichten haben, während eisenhaltige Blende eine niedrigere Dichte als diese beiden Mineralien besitzt. Eine enge Übereinstimmung zwischen den Formeln, den beobachteten Dichten und den Brechungsexponenten erhält man unter der Annahme, daß das FeS in den Blenden eine Dichte von 3.8 und einen mittleren Brechungsexponenten von 2.8 für Lithiumlicht besitzt.

Ätzfiguren und anormale Doppelbrechung.

Dreieckige Ätzfiguren auf einer Spaltfläche von Sphalerit, durch Erhitzen in $ZnCl_2$ erhalten, sind in Fig. 7 *C* gezeichnet.

Druck auf einen Punkt entwickelt Doppelbrechung, die dauernd bleiben kann. Die Fig. *D* und *E* zeigen doppeltbrechende Stellen auf einer Spaltfläche um einen Punkt, der gedrückt worden war. Die Lagen der Platte sind um 45° gegeneinander verdreht. Die Linien *Cl* stellen eine Spaltrichtung dar.

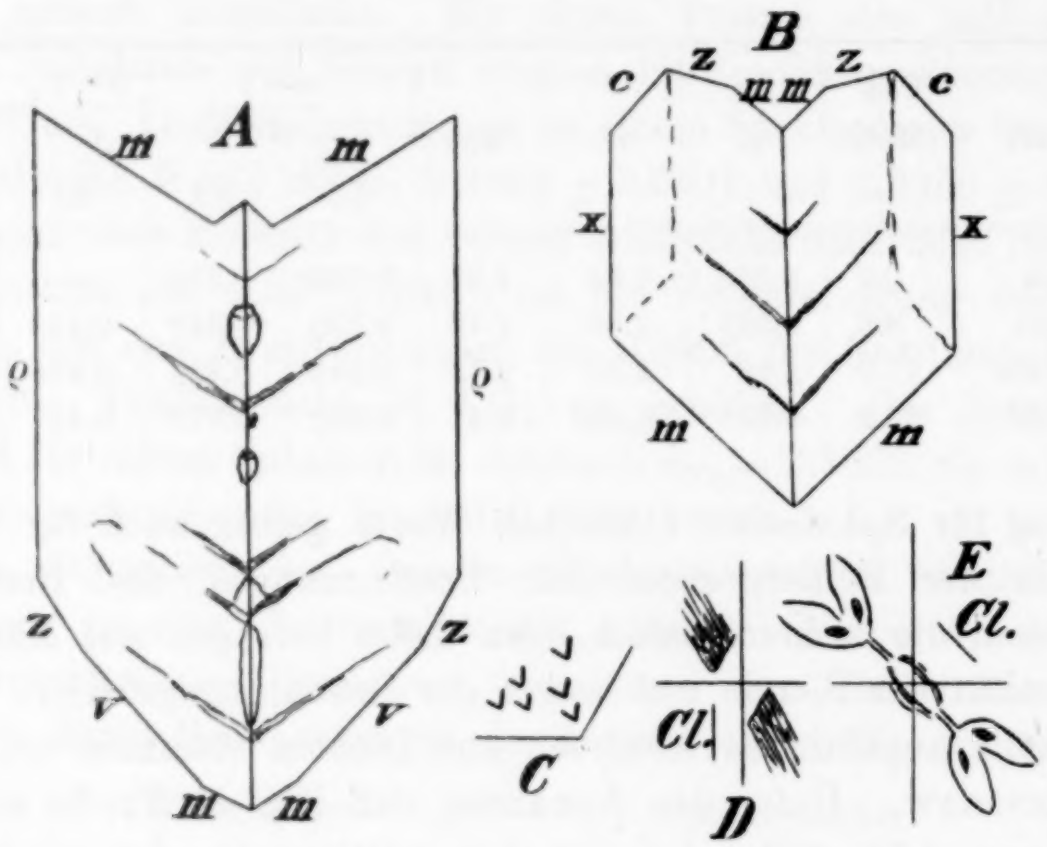


Fig. 7.

A und *B*: Greenockitzwillinge. *C*: Ätzfiguren auf Sphalerit. *D* u. *E*: Doppelbrechende Stellen auf Sphalerit.

Die zahnähnlichen Unregelmäßigkeiten auf Bruchflächen von Sphalerit können deutlich doppeltbrechend sein.

Optische und kristallographische Beziehungen zwischen Sphalerit und Wurtzit.

Die Entwickelung der Doppelbrechung ist der einzige entscheidende Beweis, den wir für die Umwandlung von Sphalerit in Wurtzit durch Erhitzen besitzen. Insofern die Umwandlung langsam vor sich geht, kann ihr Fortschritt untersucht werden. In eisenhaltigen Blenden scheint die Umwandlung am schnellsten zu verlaufen, indem sie gewöhnlich an einen einzigen Punkt in einem Korn beginnt und so fortschreitet, daß das Endprodukt überall

gleiche Orientierung zeigt. In Körnern der reinsten Sphalerite beginnt sich der Wurtzit gewöhnlich in mehreren Punkten und in verschiedenen Orientierungen zu entwickeln. Die erzeugte Struktur ist eine Verwachsung von Wurtzitlamellen, wobei jede Lamelle ihre Hauptachse parallel zu einer der trigonalen Achsen des Sphaleritkornes hat.[1] Es ist offenbar, daß die Stärke der Doppelbrechung eines derartig umgewandelten Kornes bedingt sein wird durch die relative Entwickelung der vier möglichen Lamellenserien. J. Beckenkamp[2] vermutete, daß Wurtzitlamellen sich parallel zum Trapezoeder von Sphalerit entwickeln können. Auf einer Spaltfläche würden solche Lamellen entweder normal oder parallel zu den Spaltlinien austreten; sie würden auch den spitzen körperlichen Winkel zwischen zwei von den Spaltflächen halbieren. Alle austretenden Ebenen würden schief zu Spaltebenen liegen. Keine Lamellen dieser Art wurden in der großen Anzahl von Präparaten, die man während dieser Untersuchung betrachtete, beobachtet.

In einem von Herrn B. S. Butler von Beaver Co., Utah, beschafften Material hatten prismatische Kristalle von Wurtzit aus einer Breccien-Ader Teile von Sphalerit als Kerne. Die Spuren der prismatischen Spalten des Wurtzits und der Spalten des Sphalerits scheinen parallel zu sein. Der Wurtzit spaltet sich parallel dem Prisma $(11\bar{2}0)$.

Beckenkamp hat im einzelnen die sehr nahen kristallographischen Beziehungen von Sphalerit und Wurtzit besprochen. Mit diesen treten jetzt in Verbindung die sehr geringen Änderungen der optischen Eigenschaften, des Volumens und des Energieinhaltes, die die Umwandlung dieser Mineralien begleiten.

Cadmiumsulfid.

Amorphes Sulfid. Der flockige Niederschlag von Cadmiumsulfid ist in feuchtem Zustande gelb, aber er trocknet zu einem orangefarbigen Pulver ein, das stückig und fast undurchsichtig ist. Die Stücke können durch Druck zu durchsichtigen Schichten verfestigt werden, wie durch kräftiges Reiben in einer Reibschale oder durch Zusammenpressen auf einem Mikroskopschlitten unter einem Deckglas; von diesen Schichten werden einige während oder nach der Druckwirkung kristallinisch. Der Fortschritt der Kristallisation

[1] Hautefeuille, l. c. erkannte diese Beziehung.

[2] *Zeitschr. f. Kryst.* **44**, 243.

kann langsam sein, indem mehrere Stunden erforderlich sind, damit die radial- oder parallelfaserige Struktur ihr scheinbares Maximum erreicht.

Der pulverige Niederschlag ist bei der Bildung hellgelb und kann nach dem Trocknen gelb bleiben. Bedingungen, die eine Aggregation oder eine starke Zunahme in der Größe der Teilchen hervorrufen, veranlassen, daß das Pulver sich orange färbt. Die physikalischen Eigenschaften von Pulvern verschiedener Farben werden in dem folgenden Abschnitt betrachtet. Amorphes Cadmiumsulfid ist nicht beobachtet worden als eine harte brüchige doppeltbrechende Form, wie Zinksulfid. Wenn es Doppelbrechung zeigt, so ist der Brechungsindex dem des Greenockit (kristallisiertes CdS) ähnlich. Die Neigung zur Kristallisation ist in einigen Präparaten von amorphem Cadmiumsulfid viel größer als in anderen. Dies ist besonders beobachtet worden, als diese Präparate eingebettet wurden in die Gemische von Schwefel und Selen, um die Brechungsindizes zu erhalten. Große klare Kugeln und Stücke der getrockneten flockigen Niederschläge sind unter diesen Umständen nicht kristallisiert. Aber stückige Aggregate sehr kleiner Kugeln, welche sich gebildet haben durch Erhitzen der letzteren in starken Natriumsulfidlösungen, kristallisieren leicht. Die Kristalle sind jedoch ganz unregelmäßig orientiert und sind so klein, daß nur ein sehr starkes Licht ihre Doppelbrechung erkennen läßt. Wegen der Poren in diesen Aggregaten könnten ihre Brechungsindizes nicht bestimmt werden, wenn nicht die Tatsache bestünde, daß Zusammenpressen und Bewegen in der viskosen Mischung Verunreinigung ihrer Flächen zu durchsichtigen Schichten verursacht.[1]

Kristallisiertes Sulfid. Die nach irgend einer Methode dargestellten Kristalle von Cadmiumsulfid erwiesen sich im Mikroskop als prismatisch, mit paralleler Auslöschung, verlängert nach c, von reingelber Farbe und sehr schwachem oder unmerklichem Pleochroismus. Kristalle der Präparate aus geschmolzenen Alkalipolysulfiden wurden durch goniometrische Messungen als Greenockit identifiziert. Drei prismatische hemimorphe Kristalle von etwa 1 mm Länge gaben die folgenden Daten: Die Prismenwinkel schwankten zwischen 59° und 61°; 9 Winkel zwischen Prisma und Pyramide schwankten zwischen 26° 10′ und 28° 15′; fünf von diesen Winkeln

[1] Man nahm zuerst an, daß diese Schichten merkliche Mengen der Bestandteile des Gemisches aufgenommen hätten, aber dies war nicht der Fall.

mit den schärfsten Signalen lagen zwischen 27° 45′ und 28° 15′; die Basis, die das Ende mit dieser Pyramide abschloß, war matt. Eine steilere Pyramide mit matten Flächen begrenzte das andere Ende. Die gemessene Pyramide entspricht $(20\bar{2}1)$ des Greenockits.

Die beobachteten Brechungsindizes dieser Prismen für Lithiumlicht sind $\varepsilon_{Li} = 2.447$, $\omega_{Li} = 2.425$. Die Kristalle aus Cadmiumsulfat, die langsam durch Schwefelwasserstoff gefällt waren, gaben einen Wert für ε von 2.44. Hexagonale Kristalle von Greenockit aus sublimiertem Cadmiumsulfid haben den etwas höheren Brechungsindex $\varepsilon = 2.456$. Die geringere Brechung der in Berührung mit Salzen gebildeten Kristalle ist auf gelöste Verunreinigung zurückzuführen, denn andere optische Unterschiede wurden nicht beobachtet.

Das Sublimat, welches sich durch Erhitzen von Cadmium in Schwefelwasserstoff bildet, enthält Greenockitkristalle von vier verschiedenen Trachten: Fasern und Nadeln, kurze Prismen, Zwillinge nach $10\bar{1}1$ und Zwillinge nach $20\bar{2}3$. Die Zeichnungen (Fig. 7) zeigen die Zwillinge nach mikroskopischen Untersuchungen. Durch Verlängerung der Zwillinge wie A, werden federartige Kristalle hervorgebracht. Die gemessenen Winkel sind die folgenden: $x(10\bar{1}1)$: $c(0001) = 43°$. $m(10\bar{1}1) : x(10\bar{1}1) = 47°$. $m(10\bar{1}0) : z(20\bar{2}1) = 28°$. $m(10\bar{1}1) : v(40\bar{4}1) = 15°$. $\varrho(20\bar{2}3) : v(40\bar{4}1) = 43°$. $v(40\bar{4}1) : z(20\bar{2}1) = 11°$.

Die Auslöschungswinkel, gemessen von der Spur der Zwillings-(und Zusammensetzungs-)Ebenen sind 43 und 32°. Der letztere Winkel wurde genau mehr als 40 mal an verschiedenen Zwillingen gemessen mit Abweichungen, die kleiner waren als 1°. Man erhielt den Wert $32° \pm 10'$. Für Greenockit ist der berechnete Winkel 31° 58′. Schlecht entwickelte Zwillinge dieses Typus mögen die vermutete monokline Modifikation von Cadmiumsulfid darstellen.

Optische Eigenschaften von reinem Greenockit.

Die hauptsächlichsten optischen Eigenschaften von reinem Greenockit können aus den oberen Kurven von Fig. 8 entnommen werden. Er ist einachsig-positiv für die Farben von rot bis blaugrün und negativ von blaugrün bis blau; die Wellenlänge, für die er isotrop wird, ist etwa 523 $\mu\mu$. Oberhalb 500 $\mu\mu$ (gegen das Violett) ist die Absorption so stark, daß die Doppelbrechung nicht gemessen wurde. Im durchfallenden Licht sind demnach klare Kristalle rein gelb. Platten von 0.02 mm Dicke sind für alle blauen und violetten Lichtstrahlen undurchsichtig, die von einem 20 Amp.-

Bogen durch einen monochromatischen Illuminator erhalten werden können. Der ordentliche Strahl wird stärker absorbiert im Grün als der außerordentliche Strahl, so daß das Mineral pleochroitisch erscheint. In weißem Licht ist der Pleochroismus an einzelnen Kristallen nicht merklich; aber in dünnen Zwillingskristallen kann man ihn durch Kontrast der beiden Teile erkennen.

Eine nähere Untersuchung der Lichtabsorption von Greenockit zeigt, daß unter 519 $\mu\mu$ (gegen das Rot) nur sehr geringe Absorption

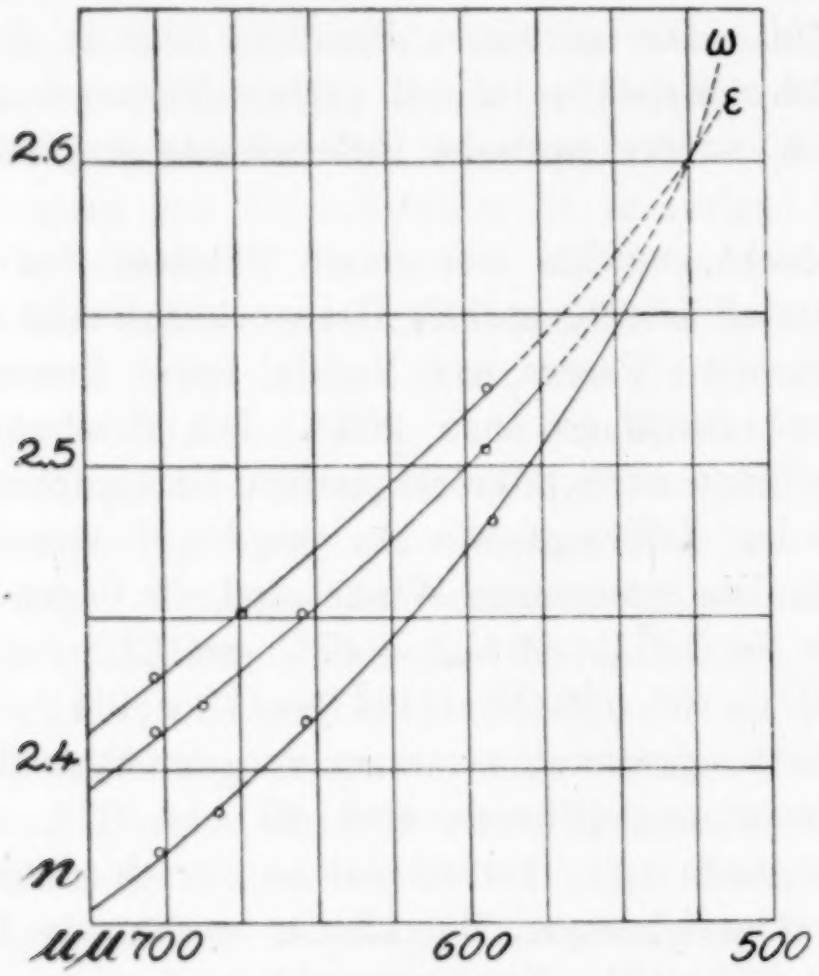


Fig. 8.

Dispersion von Greenockit und von amorphen Cadmiumsulfid.

für ω stattfindet, von 517—511 wächst sie zu fast völliger Undurchsichtigkeit. Für ε beginnt die Absorption in der Nähe von 512 und wächst in gleicher Weise bis 506. Die Änderung des optischen Charakters ist eine natürliche Begleiterscheinung des schnelleren Anwachsens des Brechungsindex von ω als des von ε in diesem Absorptionsgebiet.

Die Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen im Rot und Orange wurden unter dem Mikroskop gemessen. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen aufgezeichnet. Die Werte für Natrium- und Lithiumlicht mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.003 sind die folgenden: $\varepsilon_{Na} = 2.529$; $\omega_{Na} = 2.506$; $\varepsilon_{Li} = 2.456$;

$\omega_{Li} = 2.431$. Die für die Kurven im Gelb und Grün benutzten Werte sind extrapoliert auf Grund der Absorption und der folgenden Werte für die Doppelbrechung, die man durch Messungen an Prismen von 0.03—0.04 mm Dicke im monochromatischen Licht erhielt.

671 (Li)	= 0.025	527 =	0 006
589 (Na)	= 0.023	523 =	0.000
547	= 0.018	518 =	−0.006
535 (Tl)	= 0.013	516 =	−0.016

Farbe von Cadmiumsulfid.

Die Farbe einer Substanz, wie man sie im reflektierten Licht sieht, hängt von dem Charakter und den relativen Mengen des direkt von den äußeren Oberflächen und indirekt von den inneren Oberflächen reflektierten Lichtmengen ab, wobei man als indirekte Reflexion die Zurückwerfung des Lichtes, nachdem es in die Substanz eingedrungen ist, versteht. Die Art des in jedem Falle reflektierten Lichtes hängt von den Brechungs- und Absorptionsverhältnissen des Stoffes ab und vom Charakter (Klarheit, Größe, Helligkeit) der reflektierenden Oberflächen.

Greenockit. Dieses Mineral absorbiert das ganze Blau, Violett und einen Teil vom Grün des Spektrums und läßt nur den Rest leicht hindurchgehen. Wenn die in Masse gesehenen Greenockitkörner Durchmesser von 0.2—1.0 mm oder mehr besitzen, und von ebenen glänzenden Flächen begrenzt werden, so wird ein verhältnismäßig großer Anteil von blauem Licht direkt reflektiert und eine kleine Menge von Rot, Orange, Gelb und Grün werden reflektiert, nachdem sie durch die Oberflächenschicht der Kristalle gegangen sind. Der Gesamteffekt des reflektierten Lichtes ist eine glänzende dunkelgelbe bis gelblichgrüne Farbe oder eine dunkle Zitronenfarbe. In ähnlicher Weise reflektieren von ebenen Flächen begrenzte glänzende Kristalle, die aber nur einen Durchmesser von 0.01 mm oder weniger, haben etwa dieselbe Menge blaues Licht direkt, aber viel mehr von dem in die Oberfläche eingedrungenen Licht. Die dadurch erzeugte Farbe ist ein glänzendes reines Gelb. Angehäufte Kristalle von der Größe der zuletzt erwähnten, aber mit matten Flächen, haben eine hellgelbbraune oder zitronenartige Färbung. Ein Pulver, bestehend aus Kristallkörnern, von denen die Oberfläche meist glänzend, aber nicht eben ist, so wie man es durch Reiben erhält, zeigt stets eine glänzende Orangefärbung. In diesem Falle findet weniger direkte Reflexon statt und viel von dem schließlich

aus dem Innern reflektierten Licht ist tiefer eingedrungen, und hat so mehr grün und gelb verloren als in einem Pulver mit ebenen Grenzflächen. Vereinigung der beschriebenen physikalischen Bedingungen verursachen Änderungen zwischen den aufgezählten Grenzfärbungen.

Die Farben des trockenen amorphen Cadmiumsulfids können durchaus in derselben Weise erklärt werden. Das amorphe Sulfid jedoch absorbiert gelb und grün stärker, als das kristallisierte Produkt. Im durchscheinenden Licht ist seine Farbe orangegelb in Schichten von 0,01 mm und gelb in Schichten von 0.001 mm.

Die Kugeln, aus denen das pulverförmige amorphe Sulfid besteht, können glänzende oder durch Runzeln mattierte Flächen besitzen. Im ersten Fall sind die Farben sehr glänzend und rein. Pulver, die aus einzelnen Kugeln von 0.0001—0.001 mm Durchmesser bestehen, sind hellgelb mit einem Stich ins Orange; Pulver mit Kugeln von 0.004—0.007 mm Durchmesser oder kompakte Aggregate kleinerer Kugeln sind glänzend orange gefärbt.

Darstellungsmethode	Größe der Teilchen mm	Brechungsindex n_{Li}	Farbe	Bemerkungen
Natriumthiosulfat im geschloss. Rohr	0.004 u. weniger	2.38	Fast rein orange	Das reinste gefundene Orange
do.	0.001—0.003	2.32	Orange	Kugeln, zusammengeballt
H_2S kalt	0.0005		Orangegelb	zusammengeballt
H_2S und heiße 5% HCl	0.004		Orange	
H_2S und heiße 28% H_2SO_4	0.008		Tieforange	do.
Mehrere Stunden mit Natriumthiosulfat gekocht	0.007—0.001	2.28 ±	glänzend orange	
H_2S in der Kälte	0.0005—0.001		gelb	
Na_2S, geschlossenes Rohr	0.001	2.40	gelb	
Käufliches Pulver, trocken auf 500° erhitzt	0.0006		gelb	
Käufliches Pulver				
Probe 1	Kompakt. Aggregat	2.38—.2.39	Mattorange	
Probe 2	do.	2.37	do.	

Die stückigen Aggregate getrockneter flockiger Niederschläge haben eine tiefere Orangefarbe wegen der weniger vollständigen Reflexion des Lichtes, das in das Pulver eintritt.

Die Charakteristik der amorphen Niederschläge, die auf verschiedenen Wegen gebildet wurden, sind in der Tabelle zusammengestellt, und die Dispersionskurve für das reinste Material, das zur Hand war, ist in Fig. 8 gezeichnet.

Ein durch Behandlung einer $10^0/_0$igen Lösung von Cadmiumsulfat mit $20^0/_0$iger Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff beim Siedepunkt hergestellter Niederschlag enthielt weniger Prozente von hellorangegelben Kugeln mit einem Durchmesser von 0.004—0.007 mm. Diese waren zellenähnlich, indem sie eine stärker brechende Wand von etwa 0.001 mm Dicke zeigten. Ein anderer Niederschlag, der hergestellt war durch zweitägiges Erhitzen von 2 g amorphem Cadmiumsulfid im geschlossenen Rohr mit $10^0/_0$iger Salzsäure auf 200^0 war mit einer sehr dünnen Schicht eines unbestimmt doppeltbrechenden Materiales bedeckt, das eine viel stärkere rote Farbe zeigte als irgend eines der sonst untersuchten Materialien.

Quecksilbersulfide.

Amorphes Sulfid. Die Neigung, sich zu kugeligen Massen zusammenzuballen, die bei den amorphen Sulfiden von Zink und Cadmium so ausgesprochen ist, hat sich beim amorphen Quecksilbersulfid nicht gezeigt.

Kristallisiertes Sulfid. Es sind wenigstens drei kristallisierte Formen von HgS dargestellt worden. Von diesen kristallisiert Zinnober am besten in scharf begrenzten, fast gleich dimensionierten, roten hexagonalen Prismen oder Tafeln mit sehr stark positiver Doppelbrechung und sehr hohen Brechungsindizes. Der Index ω von Kristallen, die durch Sublimation gebildet waren, wurde ungefähr unter dem Mikroskop im Lithiumlicht mit dem eines glasigen Gemisches von Sb_2S_3 und As_2S_3 verglichen und innerhalb der Fehlergrenzen (etwa ± 0.02) der Größe ω von natürlichem Zinnober, also 2.81, gleich gefunden. ε_{Li}, dessen Größe 3.14 ist, liegt zu hoch, als daß es mit dem Mikroskop bestimmt werden könnte.

Die neue Form, β'-HgS hat prismatische Tracht und konnte nicht in Kristallen erhalten werden, die einen Durchmesser von mehr als 0.003 mm und 0.03 mm Länge besitzen. Diese Kristalle sind immer an den Enden spitz zulaufend und haben keine bestimmten Flächen. Sie sind gewöhnlich zu sternartigen Gruppen

vereinigt. In der Farbe sind sie von Zinnober nicht zu unterscheiden, und wie dieser sind sie optisch einachsig und positiv, aber ihre Brechungsindizes sind niedriger, und die Doppelbrechung ist nicht so stark. Die Größe ω für verschiedene Proben der Kristalle wurde für eine Wellenlänge von ungefähr 650 $\mu\mu$ bestimmt. Monochromatisches Licht konnte nicht vorteilhaft verwendet werden wegen der schwachen Beleuchtung und der Diffraktion; aber für die mittlere Wellenlänge des schmalen Bandes des von dem Schwefel-Selengemisch durchgelassenen Spektrums, in dem die Kristalle eingebettet waren, ergab sich der Wert von ω zu 2.60—2.61, wobei der höhere Wert für die reinsten Kristalle gilt. Die Dispersion der Kristalle ist nicht genau bekannt. Aber sie scheint etwa der der benutzten Schwefel-Selengemische gleich zu sein. Demnach ist für Lithiumlicht ω etwa 2.58, $\varepsilon - \omega = 0.24 \pm 0.03$ nach verschiedenen Bestimmungen an Prismen von gemessener Dicke.

Die dritte Form, α', ist wahrscheinlich identisch mit dem Mineral Metacinnabarit. Aber eine positive Identifizierung ist nicht möglich wegen der geringen Größe und schlechten Entwickelung der künstlichen Kristalle, und wegen der mangelhaften und widersprechenden Daten der Kristallographie von Metacinnabarit. Die Kristalle von dieser Form sind schwarz und haben in der typischen Entwickelung sechs spindelförmige Strahlen, die augenscheinlich gleich sind und sich im rechten Winkel treffen. Diese Eigenschaften weisen auf skelettartiges Wachstum parallel zu den Achsen des Würfels hin. Aber in einigen Fällen sind zahlreiche Strahlen vorhanden und wenn auch gewöhnlich die sechs unterschieden werden können, so sind doch die genauen Beziehungen der dazwischen liegenden Strahlen unsicher. Keiner der Strahlen ist länger als 0.01 mm.

Bei verschiedenen vorher beschriebenen Präparaten wurden schwarze Prismen gefunden, die in allen Fällen mit zwei Ausnahmen, aus durchsichtigen Doppelsalzen bestanden, welche mit amorphem Quecksilbersulfid überzogen waren. In den beiden Fällen konnte keine zufriedenstellende Bestimmung ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Die beiden Sulfide von Zink sind enantiotrop; β-ZnS oder Sphalerit ist unterhalb 1020° stabil, wo es in α-ZnS oder Wurtzit übergeht. Sphalerit hat eine Dichte von 4.090 (Mineral bei 25°: Wasser bei 4°), Wurtzit hat eine etwas geringere Dichte, nämlich 4.087. Die Bestimmungen werden ausgeführt an einem sehr reinen

analysierten Sphalerit und an dem daraus durch Erhitzen auf geeignete Temperatur entstehendem Wurtzit. Die Brechungsindizes dieser Formen für Natriumlicht sind: Sphalerit $n = 2.3688$, Wurtzit $\omega = 2.356$, $\varepsilon = 2.378$.

2. Eisensulfid in Lösung erniedrigt den Umwandlungspunkt von Sphalerit stark und nahezu regelmäßig. Die Umwandlungstemperaturen von vier analysierten eisenhaltigen Sphaleriten, von denen der eisenreichste 17 % Eisen enthielt, wurden bestimmt. Die spezifischen Volumina dieser Sphalerite änderten sich fast geradlinig mit dem Prozentgehalt an Eisen. Das Volumen wächst mit diesem Gehalt, wenngleich das spezifische Volumen von Ferrosulfid nur 85 % von dem des Zinksulfids beträgt. Die Brechungsindizes für Natriumlicht von Sphalerit und Wurtzit werden um 0.0033 für jedes Prozent Ferrosulfid erhöht.

3. Kristalle von Wurtzit von beträchtlicher Größe wurden erhalten durch Sublimation bei etwa 1200—1300°. Kleine Dodekaeder von Sphalerit erhielt man aus geschmolzenem Natriumchlorid etwas oberhalb 800°, während größere Dodekaeder sowie Tetraeder aus geschmolzenem Kaliumpolysulfid bei etwa 350° kristallisierten. Aus wässerigen Lösungen wurden Sphalerit und Wurtzit zwischen 200 und 400° erhalten. Unter etwa 200° waren die Produkte amorph. Aus Lösungen von Alkalisulfiden (alkalischen Lösungen) bildete sich nur Sphalerit. Man erhielt sowohl Dodekaeder wie Tetraeder. Aus sauren Lösungen von Zinksalzen fällt Schwefelwasserstoff bei 250° und höheren Temperaturen sowohl Sphalerit wie Wurtzit. In fast allen Fällen (bei 10 von 12 Versuchen), soweit die Versuche reichen, erwiesen sich Temperatur und Säurekonzentration als die entscheidenden Faktoren. Je höher die Temperatur für eine gegebene Säurekonzentration, um so größer ist der Prozentgehalt an kristallisiertem Sphalerit, der stabilen Form; und je höher die Säurekonzentration für eine gegebene Temperatur ist, um so größer ist der Prozentgehalt an Wurtzit, der instabilen Form.

Quantitative Untersuchung hat früher gezeigt, daß dieselbe Regel für die Disulfide des Eisens gilt. Hier ist die stabile Form Pyrit und die instabile Markasit.

4. Eine vorläufige Untersuchung wurde ausgeführt über die Fällung von Zink durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen wechselnder Säurekonzentration.

5. Wir haben nur ein Sulfid des Cadmiums erhalten, das Mineral Greenockit, welche Darstellungsmethode auch angewandt

wurde. Sehr reine große Kristalle erhielt man nach LORENZ' Methode, nämlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumdampf. Die Dichte dieser Kristalle $\frac{\text{Mineral bei } 25^0}{\text{Wasser bei } 4^0}$ war 4.820. Der Brechungsindex ergab sich zu $\varepsilon_{Na} = 2.529$, $\omega_{Na} = 2.506$.

Die mannigfaltigen Farbschattierungen der verschiedenen Cadmiumsulfidpräparate sind nicht bedingt, wie man angenommen hat, durch mehrere allotrope Formen, sondern sie hängen in erster Linie davon ab, ob die Substanz kristallisiert oder amorph ist. Die Farbe des amorphen Produktes wird im wesentlichen bedingt durch die Größe der Körner; die gelben Produkte bestehen aus kleineren Partikeln; aber die Farbe wird auch beeinflußt durch die Natur der Oberfläche der einzelnen Körner und ihre Form.

6. Quecksilbersulfid existiert in drei verschiedenen kristallisierten Formen, nämlich Zinnober, o-HgS, das man leicht erhält durch Digerieren irgend einer anderen Form von Quecksilbersulfid mit einer Lösung von Ammoniumsulfid oder Alkalisulfid; Metacinnabarit, α'-HgS, das aus verdünnten sauren Lösungen von Merkurisalzen durch Natriumthiosulfat gefällt wird, und eine neue kristallisierte Form, β'-HgS, das aus konzentrierteren neutralen Lösungen von Merkurisalzen in ähnlicher Weise bereitet wird.

Die Dichte von Zinnober $\frac{\text{Mineral bei } 25^0}{\text{Wasser bei } 4^0} = 8.176$; das spez. Gew. von α'-HgS bei 25^0 ist im Mittel 7.60, während diese Größe für das natürliche Mineral 7.7 ist. Aus Gründen, die im Text angeführt sind, ist diese Zahl ohne Zweifel zu hoch.

β'-HgS wurde nur erhalten in Form eines feinen Kristallpulvers von scharlachroter Farbe. Es ist hexagonal. Das spez. Gew. bei 25^0 ist im Mittel 7.20. Die Brechungsindizes waren: $\omega_{Li} = 2.59$, $\varepsilon_{Li} = 2.83$.

7. Zinnober ist die stabile Form von Quecksilbersulfid bei allen Temperaturen bis zu seinem Sublimationspunkt bei 580^0. Die anderen beiden Formen gehen in Zinnober über entweder durch Erhitzen für sich, oder leichter in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie konzentriertes Ammoniumsulfid oder 30 %ige Schwefelsäure. Die Lichtabsorption von Zinnober steigt deutlich mit zunehmender Temperatur; aber das Produkt erhält seine Farbe wieder beim Abkühlen nach langem Erhitzen auf 325^0, während es beim Erhitzen auf 400^0 dauernd schwarz wird. Dieses ist nicht eine Umwandlung, wie man vermutet hat; der Zinnober enthält vielmehr nur etwa 1 %

oder weniger von einer dünnen Schicht des schwarzen Sulfids, die vielleicht durch Kondensation des Dampfes bedingt ist.

8. Amorphes Cadmiumsulfid ist so flüssig, daß während der Fällung kleine Partikel sich zu Kugeln von 0.005—0.01 mm Durchmesser zusammenballen können, die dauernd plastisch bleiben. Amorphes Zinksulfid ballt sich in ähnlicher Weise zusammen, aber die Kugeln können erhärten, entweder ohne Kristallisation, oder indem sie kristallisieren. Im ersteren Falle ahmen sie doppeltbrechende Sphäruliten nach wegen der Ausbildung von Zugwirkungen in einer völlig amorphen Substanz, im letzteren Fall ist die Doppelbrechung auf Wurtzit zurückzuführen.

9. Wenn man die Entstehungsbedingungen der Mineralien Sphalerit — Wurtzit, Zinnober — Metacinnabarit mit denen von Pyrit und Markasit vergleicht, so findet man gewisse bemerkenswerte Regelmäßigkeiten. Die stabilen Formen Sphalerit, Zinnober und Pyrit werden immer erhalten durch Kristallisationen aus alkalischen Lösungen (Lösungen der Alkalisulfide), während die instabilen Formen Wurtzit, Metacinnabarit und Markasit nur aus sauren Lösungen erhalten werden. Die stabilen können auch unter gewissen Bedingungen aus sauren Lösungen dargestellt werden. Von diesen scheinen Temperatur und Säurekonzentration die Hauptrolle zu spielen. Sicherlich bei Pyrit und Markasit und sehr wahrscheinlich bei Sphalerit und Wurtzit steigt mit zunehmender Temperatur die Menge der entstehenden stabilen Form, während mit zunehmender Säurekonzentration bei beliebiger Temperatur die Menge der gebildeten instabilen Form wächst. Diese Tatsachen scheinen bemerkenswert gut mit Naturbeobachtungen übereinzustimmen, die sich auf die Bildung natürlicher Mineralien beziehen, während sie der allgemeinen geologischen Unterscheidung zwischen Tiefengewässern und Oberflächengewässern in der Natur neue Bedeutung beilegen.

10. Keines der Sulfide der Gruppe Zink, Cadmium und Quecksilber schmilzt bei Atmosphärendruck.

Zum Schluß möchten die Verfasser ihren Dank aussprechen, zunächst Herrn Dr. Geo. P. Merrill vom Nationalmuseum, der ihnen viel wertvolles Material zur Untersuchung zur Verfügung gestellt hat; ferner Herrn C. E. Siebenthal vom U. S. Geological Survey für Mineralproben und B. S. Butler, sowie besonders Herrn Waldemar Lindgren (U. S. Geological Survey) für geologische Daten und wertvolle Kritik.

Washington, D. C., Geophys. Lab., Carnegie Inst. of Wash., 9. Juli 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1912.

Die Bestimmung von Titan in Gegenwart von Eisen.

Von

William M. Thornton jr.[1]

Während der Verfasser als Chemiker bei dem Virginia Geological Survey tätig war, kamen viele titanhaltige Gesteine, die die Mineralien Rutil und Ilmenit in verschiedenen Gemischen enthielten, zur Analyse. Da der Titangehalt dieser Gesteine oftmals hoch war — er stieg in einigen Fällen bis auf 69% —, so war es notwendig, eine zuverlässige gewichtsanalytische Methode zu verwenden. Unter den jetzt gebräuchlichen gravimetrischen Methoden, die sorgfältig geprüft sind, ist die von Gooch[2] vorgeschlagene vielleicht unerreicht und empfiehlt sich selbst, weil das Eisen durch eine einzige Operation vom Titan getrennt werden kann. Dies Verfahren ermöglicht nicht nur die Trennung des Titans von Eisen, sondern auch von Aluminium und Phosphorsäure. Da die Gesteine aus Virginia, die den höchsten Titangehalt aufwiesen, keine oder fast keine Tonerde enthielten, so schien es dem Verf. möglich, das Verfahren so abzuändern, daß die Arbeit verkürzt und einige der schwierigeren Manipulationen ausgelassen werden könnten.

Der erste Schritt besteht in der Abtrennung des Eisens. Dies erfolgt durch Zusatz von Weinsäure, deren Menge dreimal so groß ist wie das Gesamtgewicht der Oxyde, die dadurch in Lösung gehalten werden sollen. Schwefelwasserstoff wird dann eingeleitet, bis alles Eisen in die Ferroform übergeführt ist. Dann wird Ammoniumhydroxyd zugesetzt, bis die Lösung schwach alkalisch ist, und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis das Eisen vollkommen gefällt und die Lösung noch schwach alkalisch gegen Lackmus ist. Nach Filtration und Auswaschen des Ferrosulfids mit sehr ver-

---

[1] Aus Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, N. S., **12**, 435.

dünntem Ammoniumsulfid findet sich das Titan völlig im eisenfreien Filtrat. Es muß nunmehr die Weinsäure zerstört werden, da Titan in ihrer Gegenwart durch kein Reagens fällbar ist. Dies geschieht durch Ansäuern des Filtrates mit viel Schwefelsäure, Auskochen des freigemachten Schwefelwasserstoffs und Zusatz von Kaliumpermanganat (in Form einer starken Lösung) zur siedenden Flüssigkeit, bis ein dauernder Niederschlag von Manganihydroxyd erscheint, der in etwas schwefliger Säure gelöst wird. Das Ergebnis dieser Reaktion ist, daß die Weinsäure zum Teil zu Ameisensäure, zum Teil zu Kohlensäure oxydiert wird. Das Titan kann dann nach dem basischen Acetatverfahren gefällt werden. Hierbei wird in die Lösung viel Mangan hineingebracht, und dies wird dann in gewissem Umfange wieder mit dem Titan gefällt, wodurch nochmalige Auflösung des Niederschlages und abermalige Fällung des Titans nach dem erwähnten Verfahren notwendig wird. Dies macht keinen Unterschied, wenn die Aluminummenge verhältnismäßig groß ist. Denn wenngleich Titan vollständig ausgefällt werden kann in einer Lösung, die bis 11 % absolute Essigsäure enthält, und auf diesem Wege von dem größten Teil des Aluminiums (aber nicht von allem) getrennt werden kann, so ist doch wenigstens eine zweite Fällung erforderlich.

Es schien dem Verf. wahrscheinlich, daß sich ein Oxydationsmittel finden lassen würde, durch das die Weinsäure zerstört werden könnte, ohne daß gleichzeitig eine Substanz eingeführt würde, die das Titan verunreinigte, so daß in Fällen, wo nur wenig Aluminium im Verhältnis zum Titan vorhanden wäre, eine einmalige Fällung dieses Elementes genügen würde. Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen mit mehreren Oxydationsmitteln versuchte man ein Gemisch von Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure, und zwar mit sehr günstigen Erfolgen.

Bei den folgenden Versuchen wurden zwei Titanlösungen von bekanntem Gehalt an Titansulfat verwendet. Die erste war hergestellt durch Schmelzen von Mercks Titandioxyd mit Natriumpyrosulfat, Ausziehen der Schmelze mit 10 %iger Schwefelsäure, Filtration und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen. Die zweite Lösung bereitete man durch Behandeln von zweifach umkristallisiertem Kaliumfluortitanat mit konzentrierter Schwefelsäure, die man mehrere Stunden damit bis zum Verdampfen erhitzte, worauf man die Lösung in kaltes Wasser goß und filtrierte. In jedem Falle enthielt die Lösung etwa 20 % absolute Schwefelsäure. Je zwei

Proben von 25 ccm wurden für die Gehaltsbestimmung verwendet. Man setzte Ammoniumhydroxyd zu, bis die Lösung fast neutral war, wobei man die Annäherung an Neutralität durch Bildung einer Trübung erkannte, die nach heftigem Rühren nur schwierig verschwand. Ungefähr 1 ccm einer starken Lösung Ammoniumbisulfit wurde zugesetzt, um die Fällung von irgendwelchem Eisen zu verhindern, das seinen Weg in die Lösung gefunden haben konnte. Sodann fügte man 5 ccm Eisessig und 15 g Ammoniumacetat hinzu und ergänzte das Volumen auf 350 ccm. Die Lösung wurde dann schnell zum Sieden gebracht und etwa zwei Minuten im Sieden gehalten. Das Titan schied sich in flockiger und leicht filtrierbarer Form ab. Man wusch den Niederschlag zuerst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser. Das Verglühen auf dem Papier wurde in der üblichen Weise ausgeführt, und schließlich erhitzte man den Niederschlag 20 Minuten mit einem Mekerbrenner. Doppelbestimmungen stimmten bis auf 0.0001 g überein.

Die erste Versuchsreihe wurde ausgeführt mit der Absicht festzustellen, ob das Titan vollständig wieder erhalten werden könnte nach Zerstörung der Weinsäure in einer Lösung, die dieselben Bestandteile enthielt wie das angesäuerte und gekochte Filtrat vom Ferrosulfid bei der Trennung. Dementsprechend wurde das dreifache Gewicht des Titanoxyds an Weinsäure zu 25 ccm der Titansulfatlösung hinzugefügt, die Lösung mit Ammoniumhydroxyd alkalisch gemacht und dann mit 10—12 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde dann eingedampft, bis die Weinsäure zu verkohlen begann. Die Schale[1] bedeckte man hierauf mit einem Uhrglas und setzte die Erhitzung fort, bis weitere Verkohlung und Schäumen stattgefunden hatte, soweit der Raum des Gefäßes dies gestattete. Nach dem Abkühlen wurden 5 ccm rauchende Salpetersäure mit einer Pipette durch die Ausgußöffnung zugesetzt. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, erhitzte man vorsichtig. Es fand eine starke Reaktion statt, die von Aufschäumen und reichlicher Entwickelung brauner Dämpfe begleitet war. Allmählich verschwand die organische Materie. Das Schäumen wurde ruhiger, hörte schließlich auf, und die Schwefelsäure begann zu rauchen. Es blieb eine schwach gelbliche sirupähnliche Flüssigkeit zurück. Man goß sie in 100 ccm kaltes Wasser und fällte nach

[1] Eine Platinschale von 200 ccm Inhalt vom Blairtypus erwies sich für diesen Zweck als am besten geeignet.

der Filtration das Titan genau wie oben angegeben. Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse von 5 Versuchen, die in dieser Weise ausgeführt waren.

Tabelle 1.

Ausfällung von Titan nach Oxydation der Weinsäure durch Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure.

Nr.	In Form von Titansulfat angewandte TiO_2		Gefunden TiO_2	Fehler	Alkalisalz
	ccm	g	g	g	
1	25	0.1012	0.1015	+ 0.0003	$HNaSO_4$
2	25	0.1012	0.1013	+ 0.0001	$HNaSO_4$
3	25	0.1256	0.1264	+ 0.0008	$HKSO_4$
4	25	0.1256	0.1256	0.0000	$HKSO_4$
5	25	0.1256	0.1259	+ 0.0003	$HKSO_4$

Eine Lösung von Ferrisulfat wurde hergestellt durch Auflösen von Ferri-Ammonium-Alaun in Wasser und Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Verhinderung der Bildung basischer Salze. Die Lösung wurde eingestellt durch Kaliumpermangat, dessen Gehalt vorher durch Natriumoxalat bestimmt war.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden Trennungen des Titans von Eisen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Das Filtrat vom Ferrosulfid säuerte man mit 12—15 ccm konzentrierter Schwefelsäure an, und nach dem Eindampfen auf eine kleine Menge, brachte man es in eine tiefe Schale von 200 ccm Inhalt und zerstörte die Weinsäure nach dem angegebenen Verfahren. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von 7 Versuchen.

Tabelle 2.

Trennung des Titans von Eisen.

Nr.	Als Ferri-Ammoniumsulfat angewandtes Fe_2O_3		Als Titansulfat angewandtes TiO_2		Gefunden TiO_2	Fehler	Alkalisalz
	ccm	g	ccm	g	g	g	
1	20	0.1430	25	0.1012	0.1018	+ 0.0006	$NaHSO_4$
2	20	0.1430	25	0.1012	0.1016	+ 0.0004	$NaHSO_4$
3	20	0.1430	25	0.1012	0.1015	+ 0.0003	$NaHSO_4$
4	20	0.1430	25	0.1012	0.1013	+ 0.0001	$NaHSO_4$
5	20	0.1430	25	0.1012	0.1012	0.0000	$NaHSO_4$
6	20	0.1430	25	0.1256	0.1258	+ 0.0002	$KHSO_4$
7	20	0.1430	25	0.1256	0.1259	+ 0.0003	$KHSO_4$

Mit zufriedenstellendem Erfolg ist ein Verfahren ausgearbeitet worden für die Trennung von Titan und Eisen und eine derartige Zerstörung der Weinsäure, daß keine fremden Stoffe eingeführt werden, die das Titan bei seiner späteren Fällung verunreinigen könnten. Abgesehen von der Verdampfung des Eisensulfidfiltrates lassen sich die Operationen schnell ausführen; Eindampfen aber ist eine Operation, die nicht die dauernde Aufmerksamkeit des Analytikers erfordert.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1912.

Über die Darstellung und Untersuchung von Silberoxyd.[1]

Von

E. Höst Madsen.

Es finden sich in der Literatur nur sehr wenige Angaben über den Reinheitsgrad, in welchem sich Silberoxyd, Ag_2O, darstellen läßt.

Gay-Lussac und Thénard[2] haben ein in einem Bad einer kochenden, konzentrierten Chlorcalciumlösung[3] getrocknetes Präparat analysiert und darin 92.937 % Ag gefunden (ber. 93.10 % Ag).

In neuerer Zeit hat Carey Lea[4] die Zusammensetzung einiger bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Präparate untersucht, und er kommt zu dem Resultat, daß es nicht möglich ist, reines trockenes Silberoxyd darzustellen.

Seine Präparate zeigten folgenden Gehalt an Silber:

1.	20	Stunden	bei	100°	getrocknet	.	.	.	.	.	92.47 % Ag
2.	40	„	„	100°	„	.	.	.	.	.	92.49 % Ag
3.	20	„	„	+ 2	Stunden	bei	130—135°	.	.		92.56 % Ag
4.	40	„	„	+ 5	„	„	160—165°	.	.		93.30 % Ag
5.	40	„	„	+10	„	„	160—165°	.	.		93.30 % Ag

Diese Präparate sind alle nicht rein; die drei ersten sind noch nicht ganz trocken und enthalten zu wenig Silber, die letzten enthalten dagegen zu viel Silber und haben also schon Sauerstoff abgegeben. Ein Vergleich zwischen 4. und 5. zeigt, daß die Sauerstoffabgabe bei einer bestimmten Temperatur eine begrenzte ist.

Die Sauerstoffabspaltung geht vor sich nach der Gleichung:

$$2\,Ag_2O = 4\,Ag + O_2.$$

---

[1] Diese Arbeit ist eine verkürzte Übersetzung des ersten Abschnitts (S. 2—21) der Habilitationsschrift des Verfassers: Kritiske Studier over Alkoholaters og Basers Indvirkning paa organiske Halogenforbindelser. Kjöbenhavn 1912.

[2] Recherches physico-chimiques II, p. 118, (1811).

[3] Der Siedepunkt einer gesättigten Chlorcalciumlösung ist 178° (Landolt-Börnstein).

[4] *Amer. Journ. Sci*, [3] **44** (1892), 249.

Dieser Prozeß, der wie Le Chatelier[1] nachgewiesen hat, ein reziproker ist, ist von Guntz[2] und Lewis[3] näher untersucht worden, indem sie den Druck gemessen haben, den man bei Erhitzen von Silberoxyd in einem geschlossenen Rohre erhält.

Guntz nimmt an, daß sich erst als Zwischenprodukt Silbersuboxyd, Ag_4O, bildet; Lewis hat aber nie ein solches Suboxyd beobachtet; in sämtlichen von ihm untersuchten Fällen ging die Sauerstoffabspaltung direkt vor sich. Er fand folgende Gleichgewichtsdrucke im System Silberoxyd, Silber, Sauerstoff:

5×10^{-4}	Atm.	bei	25°
20,5	„	„	302°
32	„	„	325°
207	„	„	445°

Lewis hat auch versucht die Zersetzungsgeschwindigkeit von Silberoxyd beim Erhitzen zu bestimmen. Anfangs verläuft der Prozeß äußerst langsam; mit dem Fortschreiten der Reaktion wächst aber die Geschwindigkeit erheblich, geht durch ein Maximum und fällt allmählich wieder bis Null ab. Diese Form der Zersetzungskurve bei konstant gehaltener Temperatur beruht auf einer Autokatalyse, indem die Reaktion durch das bei derselben gebildete metallische Silber beschleunigt wird.

Wird vor dem Erwärmen etwas metallisches Silber zugesetzt, tritt die Reaktion viel schneller ein als sonst.

Einen zahlenmäßigen Wert der Zersetzungsgeschwindigkeit hat Lewis nicht feststellen können; alle die Präparate, mit welchen er arbeitete, verhielten sich nämlich verschieden. Eine Erklärung konnte er nicht geben; er war aber geneigt verschiedenen Unreinheiten diesen Umstand zuzuschreiben.

Dies braucht aber nicht der Fall zu sein. Lewis trocknete nämlich seine Präparate bei 240°, aber schon unterhalb dieser Temperatur findet eine Sauerstoffabspaltung statt; es ist daher wahrscheinlich, daß ein verschiedener Reduktionsgrad und ein daraus folgender verschiedener Gehalt der verwendeten Präparate an metallischem Silber die bei dem Zersetzungsprozesse beobachteten Unterschiede der Anfangsgeschwindigkeiten bedingt.

[1] *Bull. soc. chim. Paris* [2] **48** (1887), 342.
[2] *Compt. rend.* **128** (1899), 996.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **52** (1905), 310; **55** (1906), 449.

Diese Annahme ist jedenfalls in guter Übereinstimmung mit den Anschauungen von LEWIS, der ja selbst die plötzliche Steigerung der Geschwindigkeit, die während der Reaktion eintritt, der katalytischen Einwirkung des bei dem Prozesse gebildeten Silbers zuschreibt.

Darstellung von Silberoxyd (getrocknet bei 85°).

Eine konzentrierte Lösung von 500 g Silbernitrat wurde mit einer verdünnten Lösung von 125 g Natriumhydroxyd versetzt, und der entstandene Niederschlag wurde bei Dekantierung ausgewaschen.

Das benutzte Wasser war vorher durch Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft von CO_2 befreit worden. Nach der Auswaschung wurde ein großer Teil des anhängenden Wassers erst durch Saugen, dann durch Zentrifugierung entfernt. Das Silberoxyd wurde demnächst in eine tubulierte Retorte gefüllt, die mit einer wulffischen Flasche als Vorlage verbunden war; diese Flasche war durch ihre andere Öffnung mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung gesetzt.

Die Retorte wurde nun in ein Wasserbad von 85—88° eingetaucht, und es wurde ein trockener, kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Die Trocknung wurde 78 Stunden fortgesetzt. Nach 48 und 72 Stunden wurden kleine Proben herausgenommen, deren Silbergehalt durch Analyse gleich gefunden wurde.

1. 1.1128 g Ag_2O hinterließen bei Glühen 1.0347 g Ag.
2. 1.1008 g Ag_2O „ „ „ 1.0232 g Ag.

Silbergehalt, gefunden: 1. 92.98 %; 2. 92.95 %.
„ berechnet: 93.10 %.

Die Farbe des so dargestellten Silberoxyds ist dunkelbraun mit einem schwarzvioletten Ton.

Die früheren Untersucher haben sich mit einer Silberbestimmung begnügt, ich habe aber eine vollständige Analyse des Präparates unternommen.

Hierzu diente ein elektrischer Verbrennungsofen mit leerem Rohre, in welches ein oder mehrere Schiffchen mit dem Silberoxyd eingestellt wurden. Das Rohr wurde mit einem Chlorcalciumrohre und einem Natronkalkrohre verbunden und unter Luftdurchleitung zur Rotglut erwärmt.

Der Silbergehalt kann gleichzeitig durch Wägen der Schiffchen nach dem Erhitzen bestimmt werden.

Ein blinder Vorversuch ergab eine Gewichtsvermehrung des Natronkalkrohres um 0.0001 g, des Chlorcalciumrohres um 0.0008 g.[1] Erstere Größe kann vernachlässigt werden, letztere ist aber als Korrektion bei der prozentweisen Angabe des Wassergehaltes eingeführt; die übrigen Zahlen sind unkorrigiert.

1. 1.4675 g Silberoxyd lieferten 0.0026 g H_2O und 0.0017 g CO_2.
2. 1.7125 g „ „ 0.0030 g H_2O „ 0.0017 g CO_2.
3. 6.8225 g „ „ 0.0096 g H_2O „ 0.0051 g CO_2.

Hieraus wird berechnet:

	H_2O (korr.)	Ber. als AgOH (korr.)	CO_2	Ber. als Ag_2CO_3
1.	0.123 %	1.70 %	0.116 %	0.73 %
2.	0.129 %	1.78 %	0.099 %	0.62 %
3.	0.129 %	1.79 %	0.075 %	0.47 %

Diese Analysen bestätigen, was die Silbergehaltsbestimmungen vermuten ließen, daß das Präparat noch etwas Wasser enthielt nebst Spuren von Kohlensäure.

Obschon das Wasser noch nicht ganz abgegeben war, hatte doch eine geringe Reduktion des Silberoxyds stattgefunden; beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure bildete sich nämlich kein weißes Chlorsilber, sondern hellrotes Photochlorid.[2]

Die Farbe des gebildeten Photochlorids ist vom Reduktionsgrade des Präparates abhängig; ich habe einige Versuche angestellt, um den Einfluß äußerer Umstände auf die Reduktion kennen zu lernen.

Bei den einzelnen Versuchen wurden kleine Proben des Silberoxyds mit verdünnter Salzsäure übergossen und vor dem Beobachten einige Zeit in einem dunklen Schrank stehen gelassen.

I. Feuchtes Silberoxyd.

In einer farblosen Flasche wurde frisch gefälltes, mit Wasser gedecktes Silberoxyd auf einen Tisch hingestellt, wo es dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war.

Nach 1 Tage gab dieses Präparat rein weißes Chlorsilber.

Nach 13 Tagen und nach $2^1/_2$ Monaten gab es ein schwach rötliches Chlorid.

---

[1] Stammen wohl aus der Feuchtigkeit der Gummistöpsel usw.

[2] Siehe Carey Lea, *Amer. Journ. Sc.* [3] **33** (1887), 349 u. 489; [3] **44** (1892), 249.

II. Getrocknetes Silberoxyd.

1. Ein ohne Verwendung von Wärme über Chlorcalcium getrocknetes Präparat gab ein schwach rötliches Chlorid.

2. Das oben beschriebene, bei 85° getrocknete Präparat gab hellrotes Photochlorid.

3. Dasselbe außerdem 7 Stunden bei 115° getrocknet gab ein ziegelrotes Photochlorid.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß feuchtes Silberoxyd nur sehr wenig lichtempfindlich ist; beim Trocknen findet aber eine Reduktion statt, welche in hohem Grade von der angewandten Temperatur abhängig ist.

Trocknung von Silberoxyd bei höherer Temperatur.

Es wurden ein paar Versuche bei Temperaturen gegen 300° ausgeführt:

1. Erst wurde das S. 197 beschriebene Präparat weiter getrocknet. Kleine Schiffchen mit der Substanz wurden in ein Glasrohr eingestellt, das am einen Ende zugeschmolzen, am anderen Ende mit einem mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten U-Rohre geschlossen war. Das Rohr wurde in einem Schießofen erhitzt; die Temperatur wurde auf einem direkt neben dem Glasrohr befindlichen Thermometer abgelesen.

Das Silberoxyd wurde erst $1^3/_4$ Stunden bei 288—291° erhitzt.

Gewicht vor der Erwärmung . . .	2.1288 g	2.1492 g	2.0282 g
„ nach „ „ . . .	2.1245 g	2.1449 g	2.0243 g
Verlust:	0.202 %	0.200 %	0.192 %

In dem aus dem Ofen herausragenden Teile des Glasrohres setzte sich ein wenig Wasser ab.

Das Silberoxyd war schwarz geworden mit vereinzelten weißgrauen Punkten.

Ein Teil davon wurde $3^1/_4$ Stunden bei 297° weiter getrocknet.

Gewicht vor der Erwärmung . . .	1.8379 g	1.7629 g
„ nach „ „ . . .	1.8372 g	1.7622 g
Verlust:	0.038 %	0.040 %

Nach weiteren fünfstündigem Trocknen bei 280° war der Gewichtsverlust äußerst gering.

Gewicht vor der Erwärmung . . .	1.7310 g	1.7622 g
„ nach „ „ . . .	1.7308 g	1.7620 g
Verlust:	0.011 %	0.011 %

Die Farbe war jetzt schwarz mit einem violetten Anstrich und oberflächlichen, grauweißen Flecken.

Dieses Produkt wurde analysiert.

1.7308 g Ag_2O lieferten 1.6119 g Ag } 0.0012 g H_2O und
1.7620 g Ag_2O „ 1.6401 g Ag } 0.0008 g CO_2.

Hieraus berechnet man:

$$Ag = \left\{\begin{matrix} 93.13\,\% \\ 93.08\,\% \end{matrix}\right\} \quad H_2O = 0.01\,\% \text{ (korr.)} \quad CO_2 = 0.02\,\%.$$

2. Bei einem anderen Versuch wurde frisch gefälltes Silberoxyd erst 1 Stunde in einem gewöhnlichen Trockenschrank bei 115°, demnächst 13 1/2 Stunden auf die oben beschriebene Weise bei 282° getrocknet.

Das Präparat war braunschwarz mit grauweißen Flecken.

1.0724 g Ag_2O lieferten 0.9981 g Ag } 0.0015 g H_2O und
1.4422 g Ag_2O „ 1.3424 g Ag } 0.0019 g CO_2.

Hieraus berechnet man:

$$Ag = \left\{\begin{matrix} 93.07\,\% \\ 93.08\,\% \end{matrix}\right\} \quad H_2O = 0.03\,\% \text{ (korr.)} \quad CO_2 = 0.08\,\%.$$

Diese Versuche bestätigen in Übereinstimmung mit früheren Angaben, daß man kein absolut reines Silberoxyd darstellen kann, und sie geben zugleich Aufschluß über den Einfluß der beim Trocknen angewandten Temperatur auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Präparate.

Der größte Teil des Wassers wird leicht abgespaltet und ein bei 85° getrocknetes Präparat enthält nur 0.13 %.

Bei 280° geht das Wasser vollständig oder fast vollständig weg; bei dieser Temperatur kann man aber nicht bis zu konstantem Gewicht trocknen, weil die Sauerstoffabspaltung bei dieser Temperatur keine begrenzte ist, obschon sie anfangs sehr langsam vor sich geht.

Unter diesen Umständen kann eine Änderung der Darstellungsweise auch eine Änderung der Zusammensetzung der Präparate bewirken; hieraus erklären sich leicht die Unregelmäßigkeiten, die Lewis[1] in der ersten Stufe der Zersetzung beobachtet hat.

[1] Siehe S. 196.

Obschon eine grundsätzliche Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen meiner Versuche und derjenigen von Carey Lea[1] herrscht, bin ich mit Rücksicht auf den Verlauf der Wasser- und Sauerstoffabspaltung uneinig mit diesem Verfasser, indem ich gefunden habe, daß die Wasserabspaltung viel leichter vor sich geht, als er meint, die Sauerstoffabspaltung dagegen in weit geringerem Maße.

Ich gebe hier eine Übersicht über seine Resultate und die meinigen.

				Silbergehalt	
				Carey Lea	Höst Madsen
Ag_2O	getrocknet	bei	85°		92.95 %
Ag_2O	„	„	100°	92.49 %	
Ag_2O	„	„	130—135°	92.56 %	
Ag_2O	„	„	160—165°	93.30 %	
Ag_2O	„	„	280—290°		93.13 %
				Berechnet:	93.10 %

Diese Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen ausgeführt worden. Ich spreche dem Chef des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. E. Biilmann auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das Interesse, welches er mir während meiner Arbeit entgegengebracht hat.

[1] Siehe S. 195.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1912.

Über einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure.

Von

Wilhelm Bachmann.

Mit 1 Figur im Text.

Bereits Th. Graham[1] machte, wie bekannt, die Beobachtung, daß wässerige Kieselsäuregallerten einen vollkommenen Ersatz ihres Wassers durch die verschiedenartigsten Flüssigkeiten, wie Alkohol, Essigsäure, Glyzerin, konz. Schwefelsäure, Benzol usw. zulassen, ohne dabei irgend eine der für die Hydrogallerte charakteristischen Eigenschaften (Elastizität, Durchsichtigkeit u. a. m.) einzubüßen. Ein Gleiches trifft für die aus den Hydrogallerten durch Eintrocknen (event. über konzentrierter Schwefelsäure) gebildeten festen (glasigen) Gele der Kieselsäure zu. Es berührt die Eigenschaften des festen SiO_2-Gels, vor allem das mehr oder weniger vorübergehende Eintreten einer „Umschlags"-Erscheinung (Weiß-Opakwerden des Gels[2]) beim fortschreitenden Verdampfen der „imbibierten" Flüssigkeit, qualitativ in keiner Weise, mit welcher Art von Flüssigkeit man das Gel durchtränkt. Dies, vor allem aber die Tatsache, daß sich der „Umschlag" mit den heterogensten Flüssigkeiten, wie Zedernholzöl-, Olivenöl-Chloroformmischungen usw. in gleicher Weise hervorrufen läßt (Bütschli), legte den Gedanken nahe (den van Bemmelen[3]) ausgesprochen und begründet hat), daß eine Bindung z. B. des Wassers als Hydratwasser unwahrscheinlich, daß dieses vielmehr als „Absorptionswasser" die Hohlräume des SiO_2-Gels erfüllt.

Eine gegenteilige Anschauung verteidigt G. Tschermak[4] auf

---

[1] Th. Graham, *Poggend. Ann.* **123** (1864), 529; vgl. auch van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 295.

[2] J. M. van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 245.

[3] J. M. van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 225—247; vgl. auch die früheren Abhandlungen van Bemmelens in der *Z. anorg. Chem.*

[4] G. Tschermak, *Zeitschr. physik. Chem.* **53** (1905), 349—367 und neuerdings: Über das Verhalten von Hydraten und Hydrogelen in trockener Luft, Wien 1912; vgl. ferner J. M. van Bemmelen; *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 225—247: „Nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren".

Grund seiner Untersuchungen über die „Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate", wonach man zwischen mehreren definierten Kieselsäuren (Hydraten der Kieselsäure) zu unterscheiden haben soll. Auch G. TAMMANN[1] hält es für wahrscheinlich, daß der sogenannte „Umschlag" (vgl. oben), welchen das Hydrogel der Kieselsäure bei der Entwässerung unter abnehmenden Dampfdrucken in einem bestimmten Punkte zeigt, dem Auftreten einer neuen hydratischen SiO_2-Phase entspreche.[2]

In direktem Gegensatze zu einer solchen Annahme von SiO_2-Hydraten als Grundlage der Entwässerungsphänomene usw. hatte sich schon früher durch Arbeiten von BREWSTER[3], CHRISTIANSEN,[4] COHN,[5] KÜHN,[6] MASCHKE,[7] J. M. VAN BEMMELEN[8] und vor allem O. BÜTSCHLI[9] eine Auffassungsweise vorbereitet, die in erster Linie den im Gel der Kieselsäure vorhandenen und nachgewiesenen Hohlräumen eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen des „Umschlags", ferner bei den Entwässerungs- und anderen Vorgängen zugestand.

Insbesondere gelang es O. BÜTSCHLI[9], in manchen Proben des festen SiO_2-Gels unter dem Mikroskop vorübergehend (bei bestimmtem Flüssigkeitsgehalt) oder bei „künstlicher Konservierung" (Tränkung mit Gemischen schwer- und leichtflüchtiger Flüssigkeiten[9]) längere Zeit hindurch eine „wabige" Struktur zu beobachten, die nach seiner Annahme dadurch sichtbar geworden sein sollte, daß die vorher infolge ihrer geringen Dickendimensionen[10] unsichtbaren „Wabenwände" sich durch bekleidende Flüssigkeitsschichten verdickten und nunmehr sichtbar wurden. BÜTSCHLI[9] gründete auf diese Be-

---

[1] Vgl. *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 375.

[2] Vgl. hierzu J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 121—122.

[3] D. BREWSTER, *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* **29** (1820) 411—429; **52** 1828), 412—426.

[4] C. CHRISTIANSEN, *Ann. Phys. u. Chem.* **259** (1885), 298—305; **260** (1885), 439—446.

[5] F. COHN, Beiträge zur Biologie der Pflanzen **4** (1887), 365—407.

[6] H. KÜHN, *Journ. prakt. Chem.* **59** (1853), 1—6.

[7] O. MASCHKE, *Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges.* **1855**, 434; *Ann. Phys. u. Chem.* **221** (1872), 549—578; **222** (1872), 90—111.

[8] J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 233—356; **18** (1898), 98—146.

[9] O. BÜTSCHLI, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898; ferner: Verh. d. Naturh.-Med. Vereins zu Heidelberg N. F. **6** (1900), 287—348.

[10] Die Dicke der „Wandungen" BÜTSCHLIS liegt unter der Wellenlänge des Lichtes.

obachtung seine Theorie unter anderem über die Kieselsäure-Gelstruktur, nach welcher das SiO_2-Gel wabigen Bau besitzen sollte. J. M. van Bemmelen,[1] der anfänglich nach dem Vorgange C. v. Nägelis[2] einen „mizellaren" Bau des Gels der Kieselsäure den von ihm beobachteten Erscheinungen zu grunde legte, neigte später der Bütschlischen Auffassung zu, und auch H. Freundlich[3] entwickelte auf dieser Basis seine Entwässerungstheorie des SiO_2-Gels.

Demgegenüber hat neuerdings R. Zsigmondy[4] eine Vorstellung zu begründen unternommen, welche auf dem Nachweis sehr viel feinerer Hohlräume (Kapillaren) im SiO_2-Gel, als die bisherigen Forscher vermuteten, basiert, und welche die wichtigsten der am Kieselsäuregel bei dessen Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung zu bemerkenden Vorgänge (Dampfdruckverminderung, Kurvenverlauf, „Umschlag" usw.) als eine Funktion der im Gel vorhandenen äußerst fein-kapillaren Hohlräume betrachtet. Die Feinheit dieser Räume ergab sich in übereinstimmender Weise einmal auf Grund von Folgerungen aus der Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Gel (l. c. 364) und der Möglichkeit, das feste Gel als Ultrafilter[5] zu verwenden, zum anderen auch aus ultramikroskopischen Befunden.[6]

Für eine einfache kapillare Durchtränkung der Kieselsäure mit den bei der Wiedererfüllung des Gels verwendeten Flüssigkeiten spricht unter anderem auch, daß man, wie erwähnt, mit Stoffen, wie Zedernholzöl- Chloroformgemischen usw. die wichtige Umschlagserscheinung genau so gut wie mit Wasser, Alkohol, Benzol usw. reproduzieren kann, wobei man es als sehr unwahrscheinlich betrachten muß, daß z. B. Zedernholzöl usw. mit der Substanz des Gelgerüstes reagieren und eben durch eine solche Reaktion den „Umschlag" hervorrufen soll.

Ein weiterer Beitrag[7] für die zukünftige Entscheidung der Frage, ob lediglich Füllung von Hohlräumen oder Hydratbildung bei den Vorgängen der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung des Kiesel-

[1] *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 233—356.

[2] C. v. Nägeli, Theorie der Gärung, München 1879.

[3] H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 486—493.

[4] R. Zsigmondy, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 356—377.

[5] l. c. S. 373—374.

[6] l. c. S. 359—361 u. W. Bachmann, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 163—169.

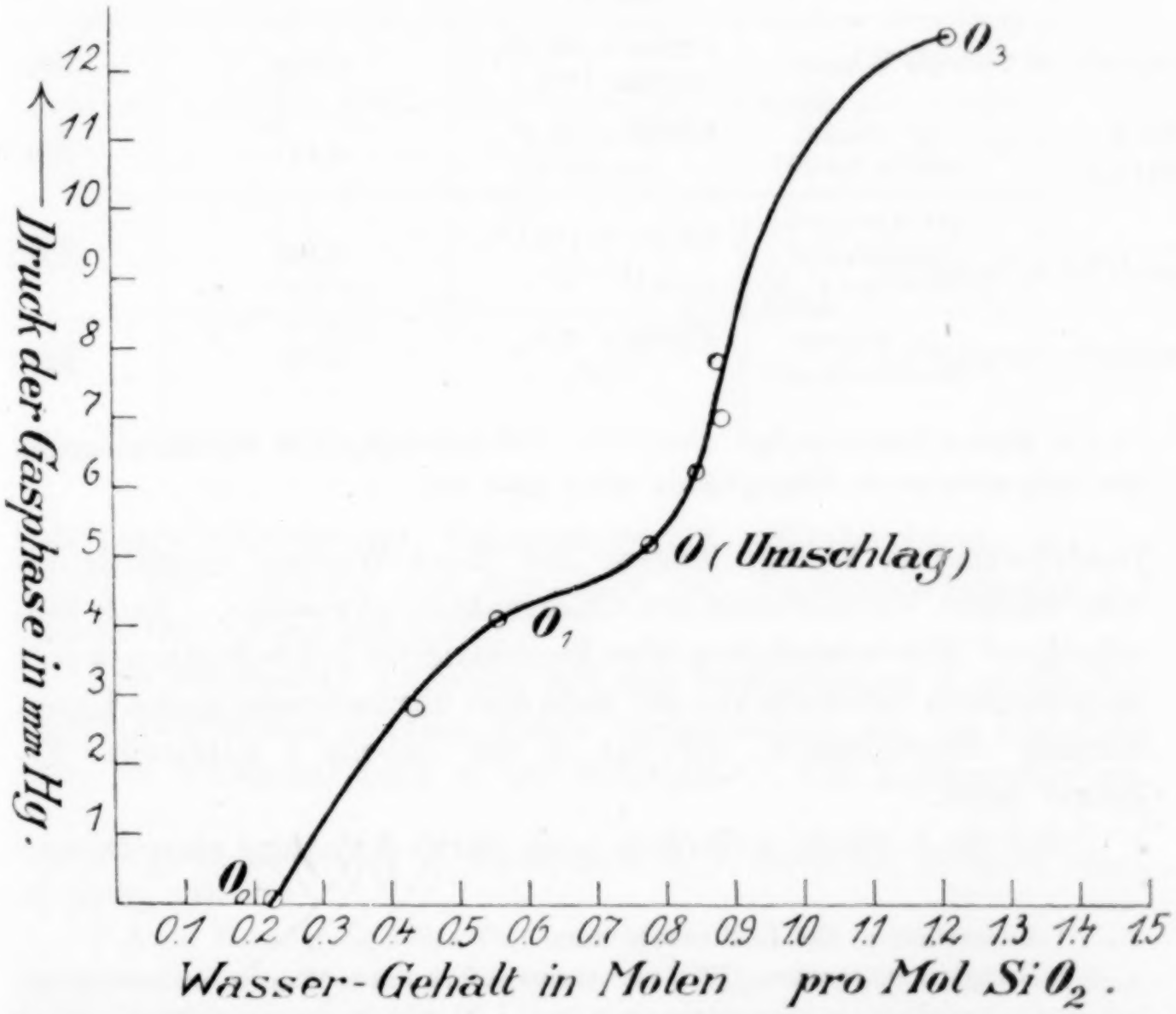
[7] Vgl. hierüber: R. Zsigmondy, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 356—377. — W. Bachmann, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 158—172. — R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. F. Stevenson, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 189—197.

säuregels, bzw. bei dessen Durchtränkung usw. mit anderen Flüssigkeiten Reaktionen zwischen diesen und der Gelsubstanz eine Rolle spielen, soll mit der folgenden experimentellen Untersuchung gegeben werden, die auf Anregung des Herrn Professor ZSIGMONDY vorgenommen wurde.

Die untersuchten festen (glasigen) Kieselsäuregele wurden der Institutssammlung entnommen und nach Überführung durch den

Tabelle 1.

Nr. des SiO_2-Gels	Lichtkegel	Differenzierbare Heterogenitäten [1]
Nr. 3	deutlich; polarisiert; kaum auflösbar	fast keine (scheinen nur Verunreinigungen zu sein)
Nr. 5	deutlicher als bei Nr. 3	leidlich gut differenziert; Teilchen polarisieren das Licht
Nr. 2	sehr deutlich	sehr gut differenziert; Teilchen stark das Licht polarisierend



Kurve der Wiederentwässerung des Gels Nr. 5 im Vakuumapparat bei 15° C.

[1] Bezüglich der Natur dieser Heterogenitäten vgl. R. ZSIGMONDY, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 359; ferner W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 168.

Tabelle 2.[1]

I		II	III	IV	V
Nr. des SiO_2-Gels und Menge	Nr.	„Imbibierte" Flüssigkeit Spez. Gew.	Flüssigkeits-Aufnahme in g u. Gew.-%	Flüssigkeits-Aufnahme in Mol pro Mol SiO_2	Hohlraumvolumen in cmm**
Nr. 3 0.5200 g	1	(*a*) Chloroform 1.477 bei 25°*	0.2238 = 43.04% (25—27°)	0.218	152
	2	(*b*) Äthyljodid 1.934 bei 25°*	0.2980 = 57.3% (ca. 25°)	0.222	154
	3	Chloroform (Kontrollbest.)	0.2230 = 42.9% (ca. 19°)	0.2165	151
Nr. 5 0.5216 g	4	(*c*) Wasser 0.9984 bei 20°	0.1886 = 36.15% (ca. 20°)	1.213	189
	5	(*d*) Benzol 0.8791 bei 20°	0.1615 = 30.96% (ca. 20°)	0.239	183.9
Nr. 2 0.3672 g	6	(*e*) Wasser	0.2318 = 63.1% (ca. 18°)	2.119	232
	7	(*f*) Wasser	0.2280 = 62.1% (ca. 18°)	2.083	228.4
	8	(*g*) Benzol 0.8791 bei 20°	0.2024 = 55.2% (ca. 20°)	0.427	230
	9	(*h*) Acetylentetrabromid 2.9710 bei 17.5°	0.6720 = 183.0% (17.5°)	0.320	226.1
	10	(*i*) Wasser (Kontrollbest.)	0.2276 = 62% (18°)	2.080	228

* Eigene Bestimmung. ** Die Daten der Vertikalkolumnen der aufgenommenen Flüssigkeiten nicht statt hat.

Dampfraum[2] in Wasser längere Zeit (2—4 Wochen) sorgfältig bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Nach vollständiger[3] Wiedertrocknung über konzentrierter Schwefelsäure wurde an geeigneten Bruchstücken der Gele eine ultramikroskopische Untersuchung vorgenommen, die das in der Tabelle 1 mitgeteilte Ergebnis hatte.

Gel Nr. 5 wurde außerdem noch durch Aufnahme einer Dampf-

[1] Ausrechnung mit Rechenschieber.

[2] Bringt man trockene SiO_2-Gelstücke sofort unter Wasser, so werden sie bekanntlich explosionsartig zertrümmert; vgl. J. M. van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 102—104. — R. Zsigmondy, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 374—375.

[3] Zurückbleibender Wassergehalt (durch Glühverlust bestimmt): 0.225 bis 0.3 Mol H_2O/Mol SiO_2.

Tabelle 2.

VI	VII	VIII	IX
Hohlraumvol. pro g Gelsubstanz in ccm**	Verhältnis d. spez. Gewichte je zweier „imbibierter" Flüssigkeiten	Verhältnis der aufgenommenen Mengen je zweier Flüssigkeiten	Bemerkungen
0.2923	$\frac{b}{a} = \frac{1.934}{1.477} = \mathbf{1.31}$	$\frac{b}{a} = \frac{0.2980}{0.2238} = \mathbf{1.33}$	Aufnahme im Dampfraum
0.2960			do.
0.2902			do.
0.3621	$\frac{c}{d} = \frac{0.9984}{0.8791} = \mathbf{1.137}$	$\frac{c}{d} = \frac{0.1886}{0.1615} = \mathbf{1.168}$	do.
0.3521			do.
0.6325			Aufnahme in d. Flüssigkeit
0.6226	$\frac{f}{g} = \mathbf{1.137}$	$\frac{f}{g} = \frac{0.2280}{0.2024} = \mathbf{1.126}$	Aufnahme im Dampfraum
0.6270			do.
0.6160	$\frac{h}{i} = \frac{2.9710}{0.9988} = \mathbf{2.979}$	$\frac{h}{i} = \frac{0.6720}{0.2276} = \mathbf{2.955}$	Aufnahme in d. Flüssigkeit
0.6210			Aufnahme im Dampfraum

V u. VI wurden unter der Annahme berechnet, daß eine Volumkontraktion

spannungsisotherme im Vakuumapparat[1] charakterisiert, die in Fig. 1 sich vorfindet und den Gang der Wiederentwässerung bei diesem Gel veranschaulicht.

Die sukzessive[2] Tränkung mit den verschiedenen Flüssigkeiten wurde größtenteils im Dampfraum vorgenommen, nur im Falle des Gels Nr. 2 zweimal auch in der Flüssigkeit. Die Horizontalkolum-

[1] Vgl. R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. F. Stevenson, *Z. anorg. Chem.* 75 (1912), 189—197.

[2] Nach Beendigung jedes Versuches wurde das Gel durch erneute Trocknung an der Luft, dann über konzentrierter H_2SO_4 oder P_2O_5 für die folgende „Imbibition" vorbereitet. Die in der Tabelle mitgeteilten, jedesmal am Schluß der Versuchsreihe ausgeführten Kontrollbestimmungen beweisen, daß eine Veränderung des Gelgerüstes inzwischen nicht eingetreten war; das Hohlraumsystem ist unverändert geblieben.

nen 6 und 7 zeigen, daß die maximale Wasseraufnahme unter Berücksichtigung der Fehlerquellen[1] sowohl im Dampfraum, wie in der Flüssigkeit dieselbe ist, eine Tatsache, die auch aus Arbeiten VAN BEMMELENS[2] hervorgeht. Acetylentetrabromid ließ sich wegen seiner geringen Dampfspannung nur bei Tränkung in der Flüssigkeit genügend schnell in maximaler Menge in das Gel überführen. Alle übrigen Daten gibt die Tabelle 2.

(Siehe Tabelle 2, S. 206 u. 207.)

Die Vertikalkolumnen VII und VIII zeigen, daß die aufgenommenen Flüssigkeitsmengen im Verhältnis der spezifischen Gewichte der bezüglichen Flüssigkeiten stehen. Dieses Resultat im Verein mit den in Vertikalkolumne IV sich vorfindenden Angaben über die molare Flüssigkeitsaufnahme spricht für die Annahme, daß die Flüssigkeiten das Kieselsäuregel rein kapillar durchtränken, ohne daß Reaktionsprodukte mit der Substanz des Gelgerüstes zustande kommen.

[1] Das Gel mußte z. B. nach der Tränkung in der Flüssigkeit mit Fließpapier oberflächlich abgetupft werden.

[2] *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 102.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1912.

Über die Darstellung von Vanadinmetall. III.[1]

Von

Wilhelm Prandtl und Hermann Manz.

Reines Vanadinmetall ist trotz aller Bemühungen zahlreicher Forscher bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Das Ergebnis der mehrjährigen Versuche von Prandtl und Bleyer war, daß man durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mittels Aluminium nach dem Goldschmidtschen Verfahren bei Gegenwart von Calciumfluorid im günstigsten Falle ein Metall mit etwa 95 % Vanadin erhält; der Rest zu 100 ist im wesentlichen Sauerstoff in Gestalt eines niederen Vanadinoxyds, das sich mit dem Vanadinmetall legiert und sich dadurch der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels entzieht. Inzwischen haben sich auch Otto Ruff und Walter Martin[2] um die Darstellung von reinem Vanadin bemüht; sie reduzierten einesteils Vanadintrioxyd mit Aluminium unter Zusatz von Kohle, anderenteils erhitzten sie Gemenge von Vanadintrioxyd mit Kohle oder Vanadinkarbid (VC) in Ruffs elektrischem Vakuumofen; sie erhielten teils sauerstoffhaltiges Metall mit höchstens 97.64 % Vanadin, teils karbidhaltiges mit höchstens 98.85 % Vanadin. Das von Ruff und Martin erhaltene Metall ist nur scheinbar etwas besser als das von Prandtl und Bleyer dargestellte, weil erstere bei der Berechnung des Vanadingehaltes die vorhandene unlösliche Schlacke (Al_2O_3), welche das ganze Metall durchsetzt, in Abzug brachten,[3] während letztere nur den wirklich vorhandenen Vanadingehalt angeben. Karbidhaltiges Vanadin ist bei gleicher molekularer Verunreinigung natürlich höher prozentig als oxydhaltiges (VC enthält 80.96 % V, VO dagegen nur 76.12 %). Die Eigenschaften des reinen Vanadins haben Ruff und Martin durch Extrapolation aus den Eigenschaften verschiedener sauerstoff-, kohlenstoff- und schlackenhaltiger Proben erschlossen.

[1] Vgl. W. Prandtl und B. Bleyer, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 217; *Ber.* **43** (1910), 2602.

[2] *Z. angew. Chem.* **25** (1912), 49.

[3] Z. B. gefunden: 94.71 % V, 1.85 % C, 3.14 % Schlacke; auf schlackenfreies Metall umgerechnet: 98.08 % V, 1.92 % C.

Unsere Versuche, welche schon vor mehr als zwei Jahren begonnen wurden, bilden die unmittelbare Fortsetzung der Arbeiten von PRANDTL und BLEYER; wir beabsichtigten

1. die Rolle des Calciumfluorids bei der aluminothermischen Vanadingewinnung festzustellen;

2. sollte aufgeklärt werden, warum die aluminothermische Reduktion in den Händen der verschiedenen Forscher so wechselnde und meist wenig befriedigende Resultate geliefert hat;

3. sollte versucht werden, ob sich das primär erschmolzene oxydhaltige Vanadinmetall nicht durch geeignete Zusätze — wir dachten an Calciumhydrid oder Vanadinhydrid — vollständig desoxydieren lasse, ohne dabei andere Verunreinigungen aufzunehmen;

4. sollte zum Vergleiche Vanadin nach ROSCOE bzw. SETTEBERG[1] durch Reduktion von sauerstofffreien Vanadinchloriden mit Natrium dargestellt werden.

Für uns kamen von vornherein nur solche Arbeitsmethoden in Betracht, welche sich ohne besondere kostspielige Apparatur in jedem Laboratorium ausführen lassen und sich auch zur Darstellung größerer Mengen Vanadin eignen. Wenn auch unser eigentliches Ziel, die Darstellung ganz reinen Vanadins, nicht erreicht wurde, so hatte doch die Bearbeitung der oben stehenden Frage eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse.

I. Über die Bedeutung des Calciumfluorids für die aluminothermische Vanadingewinnung

haben wir schon an anderer Stelle[2] berichtet; der Zusatz von Calciumfluorid erniedrigt nicht nur den Schmelzpunkt der Schlacke und bedingt dadurch eine bessere Trennung dieser vom Metall, das Calciumfluorid setzt sich auch mit Vanadinpentoxyd um unter Bildung von Vanadinoxyfluoriden, die offenbar für die Reduktion günstigere Bedingungen bieten als das Oxyd. RUFF und MARTIN erklären sich die günstige Wirkung des CaF_2 nicht so fast mit der Bildung der Oxyfluoride an sich, als vielmehr mit der durch die verdampfenden Oxyfluoride bewirkten Durchmischung des Reaktionsgemenges. Wenn diese Auffassung zutreffend wäre, müßte der Zusatz jedes beliebigen indifferenten Stoffes, wenn er nur bei der Reaktionstemperatur vergast, eine gleich günstige Wirkung herbei-

[1] Öfvers. K. Vet.-Akad. Förhandl. Stockholm, **39** (1882), Nr. 10, S. 13.

[2] *Ber.* **44** (1911), 2582.

führen. Dies ist aber nicht der Fall; das Calciumfluorid läßt sich nicht einmal durch Calciumchlorid mit gleich gutem Erfolg ersetzen. Ein Gemenge von 100 g V_2O_5, 49.5 g Al und 20 g wasserfreiem $CaCl_2$ wurde in einem Magnesiumoxydschacht[1] entzündet. Das Auftreten dicker brauner Wolken zeigte die Bildung und Verdampfung von Vanadinoxychlorid an; die Ausbeute an Metall (30 g = 53.6 % der Theorie) war aber schlecht und sein Gehalt betrug nur 86.7 % V. Dagegen läßt sich das Calciumfluorid durch Aluminiumfluorid bzw. Kryolith ersetzen, ohne daß der Vanadingehalt des Metalles nennenswerte Einbuße erleidet, aber die Ausbeute ist schlechter als bei der Verwendung von Calciumfluorid. Kryolith verdampft bei der Reaktionstemperatur unter Dissoziation stärker als Calciumfluorid, durch die lebhafte Gasentwickelung wird viel Metall und Schlacke verschleudert, vielleicht verbindet sich auch das Natriumfluorid des Kryoliths mit Vanadinpentoxyd zu einem Natriumfluoroxyvanadat, das nicht bis zu Metall reduzierbar ist.

1. Versuch. Reaktionsgemenge 100 g V_2O_5 + 50 g Al-Gries im Kryolithschacht entzündet; starker Auswurf von Schlacke. Der Regulus wog nur 15.7 g (= 27.9 % der Theorie) und enthielt 93.7 % V.

2. Versuch. 100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g Kryolith im Magnesiumoxydschacht entzündet. Blasiger, grobkristallinischer Regulus von 30 g Gewicht (= 53.5 % der Theorie) mit 92.4 % V.

Erhitzt man Gemenge von Vanadinpentoxyd und Kryolith im Platintiegel, so verflüchtigt sich wie beim Erhitzen mit CaF_2 Vanadin als Oxyfluorid, welches an feuchter Luft in V_2O_5 übergeht; das Sublimat von V_2O_5 enthält aber merkliche Mengen Aluminium.

Gemische von V_2O_5 und Natriumfluorid in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gaben auch bei lange andauerndem Glühen kein Vanadin ab; bei Anwendung genügender Mengen Natriumfluorid erhält man eine weiße kristallinische Masse, die sich in Wasser löst und jedenfalls aus Natriumfluoroxyvanadaten besteht.

Ein Zusatz von Calciumfluorid — am besten wendet man auf 100 g V_2O_5 10 bis 15 g CaF_2 an — verbürgt zwar das Gelingen der Reduktion, ist aber für die Gewinnung eines hochprozentigen Metalles nicht unbedingt notwendig. Wir haben, nach vielen Mißerfolgen, einmal, als wir 100 g V_2O_5 mit 50 g Al-Gries im Magnesiumoxydschachte ohne alle Zusätze reduzierten, einen Regulus von 42 g Gewicht (74.8 % der Theorie) mit 94.7 % V erhalten.

[1] Zur Herstellung eines Magnesiumoxydschachtes läßt sich nur das sog. schwere Magnesiumoxyd, durch Glühen des Nitrats bereitet, verwenden.

Im Anschluß an die Versuche von Ruff und Martin, welche Vanadintrioxyd V_2O_3 mit Aluminium unter Zusatz von Kohle in Magnesiumoxyd reduzierten, haben wir versucht, wie die Gegenwart von Calciumfluorid die Reduktion von Vanadintrioxyd durch Aluminium allein beeinflußt. Da sich Gemenge von Vanadintrioxyd und Aluminiumgries bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden lassen, verfuhren wir folgendermaßen: An Stelle der sonst verwendeten Blechbüchsen[1] dienten zur Aufnahme des Flußspatschachtes mit dem Reaktionsgemenge hessische Tiegel von etwa 17 cm Höhe und 11 cm Durchmesser. Die gefüllten und bedeckten Tiegel — man kann auch das Reaktionsgemenge mit einer Schicht Flußspat bedecken — wurden in einen auf Rotglut erhitzten Rösslerschen Gasofen eingesetzt und darin noch etwa 15 Minuten erhitzt. Dabei trat in allen Fällen die Reaktion von selbst ein und verlief ziemlich ruhig ohne nennenswerte Verschleuderung von Schlacke. Die Flußspatauskleidung sinterte zusammen, wurde aber nicht flüssig; dagegen bekamen die Tiegel infolge der plötzlichen und starken Erhitzung Risse und ließen sich nur einmal verwenden. Die Reduktion von Vanadintrioxyd mit der berechneten Menge Aluminium bei Gegenwart von Fluorcalcium hat uns in allen Fällen schönes Metall mit etwa 90—92 % Vanadin geliefert, und zwar in sehr guter Ausbeute, da die Reaktion viel ruhiger verläuft als mit Vanadinpentoxyd. Das Metall enthielt aber stets viel Schlacke (etwa 3—4 %); nach deren Abzug erhöht sich der Vanadingehalt des Metalles auf etwa 96 %. Die Resultate unserer Versuche sind im einzelnen aus folgender Tabelle ersichtlich.

Nr.	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches	Ausbeute an Metall in g	Ausbeute an Metall in % der Theorie	%-Gehalt des Metalles an V	%-Gehalt des Metalles an Schlacke	%-Gehalt des Metalles an V nach Abzug der Schlacke
1	30 g V_2O_3 + 11 g Al	12	58.8	92.6	4.3	96.8
2	50 g V_2O_3 + 9.1 g Al + 20.5 g Ca	20	58.8	90.5	3.7	94.0
3	100 g V_2O_3 + 32.5 g Al + 8.0 g Ca	52	76.4	90.8	2.6	93.2
4	224 g V_2O_3 + 81.8 g Al	136	89.2	91.8	4.5	96.1
5	100 g V_2O_3 + 36.1 g Al + 10 g CaF_2	65	95.5	92.0	4.2	96.0

Die Versuche Nr. 1—4 wurden im Flußspat-, Nr. 5 im Magnesiumoxydschacht ausgeführt; die Metalle Nr. 3, 4 und 5 enthielten Aluminium.

[1] s. Prandtl u. Bleyer, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 221.

Wir schließen daraus, daß es trotz der guten Ausbeuten vorteilhafter ist, Vanadinpentoxyd zur aluminothermischen Reduktion zu verwenden als Vanadintrioxyd, dessen Darstellung aus dem Pentoxyd immerhin viel Arbeit macht. Das Mehr an Sauerstoff im Vanadinpentoxyd gegenüber dem Trioxyd, das den reaktionsfähigsten Teil des Gesamtsauerstoffs darstellt, steigert bei seiner Vereinigung mit Aluminium die Reaktionstemperatur ganz gewaltig; Vanadinpentoxyd bildet selbst das beste Heizmaterial für das Reaktionsgemenge, und je höher dessen Temperatur steigt, desto schlackenfreier ist das Metall. Als

II. Ursache der Mißerfolge bei der aluminothermischen Reduktion des Vanadinpentoxyds

betrachten wir, wenigstens zum Teil, einen Gehalt des angewendeten Pentoxyds an Alkali. V_2O_5 wird durch Rösten von Ammoniummetavanadat gewonnen und dieses durch Fällen von Alkalivanadatlösungen mittels Ammoniumchlorid. Das aus alkalihaltigen Lösungen gefällte Ammoniummetavanadat enthält stets Alkali, welches sich (namentlich wenn es sich um Kalium handelt) auch durch wiederholtes Umkristallisieren des NH_4VO_3 aus siedenden ammoniakalischen Lösungen nur schwer völlig entfernen läßt. Ein geringer Gehalt des Vanadinpentoxyds an Alkali ist im allgemeinen verhältnismäßig schwer zu erkennen, macht sich aber dem Kundigen schon im Aussehen des Pentoxyds bemerkbar. Ganz reines Vanadinpentoxyd zeigt im amorphen (nicht geschmolzenen) Zustand eine schöne rötlichgelbe Farbe; aus der Schmelze schießen beim Abkühlen schöne, starkglänzende Kristalle an, die nach völligem Erkalten gelbbraun gefärbt sind mit einem leichten violetten Flächenschimmer; sie sind in genügend dünner Schicht ganz klar mit dunkelrotgelber Farbe durchsichtig. Ihr Pulver ist dunkelgelb, etwa wie das von geschmolzenem Bleichromat. Alkalihaltiges Vanadinpentoxyd ist im amorphen Zustand schmutzig braungelb, aus der Schmelze erstarrt es bei sehr geringem Alkaligehalt gleichfalls zu stark glänzenden langen Prismen; diese sind aber auch nach völligem Erkalten dunkler gefärbt als die des ganz reinen V_2O_5. Mit steigendem Alkaligehalt geht die Farbe der Kristalle über Dunkelbraun in Dunkelstahlblau über; das Pulver der Kristalle ist schmutzigbraun. Während ganz reines Vanadinpentoxyd unter starker Volumkontraktion erstarrt, bildet alkalihaltiges, wenn der letzte Rest der Schmelze erstarrt, Auftreibungen, stärker natriumhaltiges zeigt deutlich die Erschei-

nung des Spratzens. Am besten läßt sich ein selbst sehr geringer Alkaligehalt des Vanadinpentoxyds erkennen und zugleich quantitativ bestimmen, wenn man eine Probe davon im Chlorwasserstoff-Luftstrom bis zur völligen Verflüchtigung des Vanadins erhitzt und dann die Natur und die Menge des zurückbleibenden Alkalichlorids feststellt.

Alkalivanadat, im besonderen Alkalimetavanadat, wird durch feinverteiltes Aluminium wohl reduziert, es bildet sich aber kein Metall, sondern nur eine vanadinreiche Schlacke, gleichviel, ob die angewendete Aluminiummenge zur Reduktion nur des V_2O_5 oder auch zugleich zu der des Alkalioxyds ausreicht. Wir haben dies durch wiederholte Versuche festgestellt.

Reduziert man alkalihaltiges Vanadinpentoxyd mit einer für reines Oxyd berechneten Menge Aluminium, so wird vorzugsweise das freie V_2O_5 reduziert, während Alkalivanadat in die Schlacke geht, ohne sich an der Reaktion zu beteiligen. Infolgedessen bleibt ein Teil des angewandten Aluminiums unverändert, legiert sich mit dem gebildeten Vanadin, und man erhält schließlich eine Aluminium-vanadinlegierung. Aus alkalihaltigem Vanadinpentoxyd erhält man nur dann aluminiumfreies Metall, wenn man eine dem Alkaligehalt entsprechende Menge Aluminium weniger anwendet. Bei der Berechnung der in einem solchen Falle nötigen Aluminiummenge haben wir gute Erfahrungen gemacht, wenn wir eine dem vorhandenen Alkali entsprechende Menge Metavanadat von dem Gewichte des angewendeten unreinen Pentoxyds in Abzug brachten und nur die dem Reste entsprechende Menge Aluminium anwendeten. Das Alkali, als Metavanadat gerechnet, wurde also gewissermaßen als indifferenter Gemengteil des Reaktionsgemisches betrachtet.

500 g eines aus dreimal umkristallisiertem Ammoniummetavanadat dargestellten und für rein gehaltenen Vanadinpentoxyds wurden in der üblichen Weise im Fluorcalciumschacht mit 247 g Al und 50 g CaF_2 zur Reaktion gebracht. Ausbeute 200 g Metall (= 71.3 % der Theorie) mit 87 6 % V, 1.56 % Schlacke und 10.1 % Al. Es wurde nunmehr festgestellt, daß das verwendete V_2O_5 Alkali enthielt; es wurden darin 1.204 % Na_2O gefunden (entsprechend 4.73 % $NaVO_3$). Zur Reduktion von 183 g desselben Oxyds wurden dann nur 87 g (anstatt 91 g) Aluminium und 17 g CaF_2 angewendet; das gewonnene Metall enthielt 90.0 % V, 0.66 % Schlacke und nur Spuren von Aluminium; Ausbeute 73 g oder 71.1 % der Theorie.

Prandtl und Bleyer haben schon früher bei (nicht veröffentlichten) Versuchen über die aluminothermische Darstellung von Ferrovanadium aus Eisenvanadat die gleiche Beobachtung gemacht. Als Ausgangsmaterial diente damals sehr unreine technische Vanadinsäure und technisches, alkalihaltiges Eisen-

vanadat, das vermutlich durch Fällen von Natriumvanadatlösung mit Eisenvitriol gewonnen worden war und infolge von Oxydation beim Trocknen hauptsächlich aus Ferrivanadat bestand. Bei Anwendung einer auf das vorhandene V_2O_5 und Fe_2O_3 berechneten Menge Aluminium zur Reduktion wurden Eisen-Aluminium-Vanadinlegierungen erhalten; wurde aber das Alkali als $NaVO_3$ in Abzug gebracht und entsprechend weniger Aluminium verwendet, so wurde nicht nur eine fast aluminiumfreie Eisenvanadinlegierung erhalten, sondern es war auch die Ausbeute und der Vanadingehalt des Ferrovanadiums gestiegen. Diese Versuche, in deren Verlauf etwa 45 kg Ferrovanadium mit 40—45 % V dargestellt wurden, haben überdies ergeben, daß sich die aluminothermische Reduktion im Flußspatschachte nach Prandtl und Bleyer auch zur Gewinnung größerer Metallmengen in einem wissenschaftlichen Laboratorium eignet. Ohne große Kosten für Gefäße u. dgl. wurden in einem Flußspatschacht, der sich innerhalb eines kleinen Turmes aus lose aufeinander gelegten Ziegelsteinen befand, bis zu 20 kg Thermitmischung auf einmal verarbeitet; freilich ist bei der Heftigkeit der Reaktion große Vorsicht geboten.

Vielleicht sind Mißerfolge bei der Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Aluminium in Magnesiumoxydgefäßen auch darauf zurückzuführen, daß sich ein Teil des V_2O_5 mit MgO zu Vanadat vereinigt, das nicht zu Metall reduzierbar ist. Calciumfluorid dagegen vereinigt sich mit Vanadinpentoxyd nicht zu Vanadaten.

III. Versuche zur Verbesserung des bei der aluminothermischen Reduktion erhaltenen Vanadins.

Wir haben zunächst untersucht, ob die Quantität des auf einmal verarbeiteten V_2O_5-Al-Gemenges und im Zusammenhang damit die Reaktionstemperatur von Einfluß auf den Vanadingehalt des erzielten Metalles ist. Je größere Mengen auf einmal verarbeitet werden, um so höher muß deren Temperatur steigen, weil die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung relativ kleiner werden. Andererseits kann die Reaktionstemperatur durch geeignete Zusätze zum Reaktionsgemenge variiert werden. Das Ergebnis unserer Versuche ist, daß eine Steigerung der Reaktiontemperatur durch Anwendung großer Mengen ohne wärmeverbrauchende Zusätze (CaF_2) den Vanadingehalt des Metalles nicht verbessert. Wir haben bei der Reduktion von 1 kg V_2O_5 kein besseres Metall erhalten als bei der von nur 50 oder 100 g V_2O_5. Die Anwendung großer V_2O_5-Mengen ohne temperaturmindernden CaF_2-Zusatz ist nicht einmal zu empfehlen, weil infolge der lebhafteren Vergasung viel Schlacke und Metall ausgeworfen und dadurch die Ausbeute sehr beeinträchtigt wird. Als Beleg stellen wir einige charakteristische Versuche zusammen:

Nr.	Zusammensetzung des Reaktionsgemenges	Ausbeute an Metall g	Ausbeute an Metall % d. Theor.	%-Gehalt des Metalles an V	%-Gehalt des Metalles an Schlacke	%-Gehalt des Metalles an V nach Abzug der Schlacke	%-Gehalt des Metalles an Al, Fe
1	100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g CaF_2	50	89.2	91.3	nicht best.	—	nicht best.
2	100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g CaF_2	—	—	95.0	1.98	96.9	0.57 Fe 0.68 Al
3	150 g V_2O_5 + 74.7 g Al + 15 g CaF_2	54	64.2	95.1	0.91	96.0	0.87 Fe 0.79 Al
4	640 g V_2O_5 + 320 g Al + 90 g CaF_2	225	62.7	94.3	nicht best.	—	nicht best.
5	1000 g V_2O_5 + 495 g Al	126	22.5	93.5	1.51	94.9	0.73 Al

Die Versuche 1—3 wurden im MgO-Schacht, die Versuche 4 und 5 im CaF_2 Schacht ausgeführt. Alles durch aluminothermische Reduktion dargestellte Vanadin enthält etwas Fe, das aus dem käuflichen Aluminium stammt, desgleichen geringe Mengen Kohlenstoff.

Da es bei Anwendung der berechneten Menge Aluminium nicht möglich ist, ein oxydfreies Metall zu erhalten, scheint die Reaktion zwischen einem niederen Vanadinoxyd und Aluminium umkehrbar zu sein und mit einem Gleichgewichtszustand zu enden, etwa folgendermaßen:

$$3V_2O_5 + 10Al = 4Al_2O_3 + 3V + 3VO + 2Al \rightleftarrows 5Al_2O_3 + 6V.$$

Bei Anwendung eines Überschusses an Aluminium erhält man oxydfreie Vanadinaluminiumlegierungen.

Es bestand noch die Möglichkeit, das aluminothermisch erschmolzene, noch flüssige Metall durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels sekundär vollständig zu desoxydieren. Wir brachten in dieser Absicht auf den Boden des Fluorcalciumschachtes, wo sich das erschmolzene Metall ansammelt, eine der zu erwartenden Oxydmenge angepaßte Menge Calciumhydrid und darauf das V_2O_5-Al-Gemisch. Nach dem Niederschmelzen des Schachtinhaltes machte sich die Reaktion des flüssigen Metalles mit dem Calciumhydrid durch lebhafte Gasentwickelung und Auswurf von Schlacke deutlich bemerkbar, aber das erhaltene Metall, ein blasenfreier Regulus, enthielt nur etwa 91 % V.

Das einfachste Mittel zur Desoxydation scheint auf den ersten Blick zu sein, das sauerstoffhaltige Metall mit Vanadinhydrid zu verschmelzen. Schon Roscoe[1] hat beobachtet, daß das durch Re-

[1] *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. 7 (1869), 70.

duktion von Vanadinchloriden (VCl_2 oder VCl_3) mit Wasserstoff erhaltene Metall stets etwas Wasserstoff enthält; seine Menge schwankt zwischen 1 und 3 %. Muthmann, Weiss und Riedelbauch[1] haben Vanadinmetall im Wasserstoffstrom auf 1000—1300° erhitzt und gefunden, daß es dabei langsam Wasserstoff aufnimmt, bei genügend langem Erhitzen etwa 16 % seines Gewichtes. Das erhaltene Vanadinhydrid beschreiben sie als schwarzes, an der Luft vollkommen beständiges Pulver mit 13.58 % H, was etwa der Formel VH_8 entsprechen würde (berechnet: 13.56 % H). Dieses Hydrid gedachten wir für unsere Zwecke zu verwenden und sahen uns deshalb veranlaßt, uns mit seiner Darstellung zu befassen.

Das von uns benutzte Vanadin war teils durch Reduktion von Vanadintrichlorid VCl_3 mit Natrium erhalten (siehe S. 220) und als solches schon pulverförmig, teils aluminothermisch gewonnen. Letzteres ist wegen seiner Härte (= 7) auf gewöhnlichem Wege nur schwierig zu pulvern und wird dabei leicht durch das Mörsermaterial verunreinigt; es läßt sich aber leicht und ohne Verunreinigung in Pulver verwandeln, wenn man es längere Zeit in sehr verdünnter Schwefelsäure als Kathode verwendet. Größere Vanadinstücke umwickelt man dabei mit einem Platindraht, kleinere füllt man in einen Glastrichter, dessen Rohr abgeschnitten wurde, und steckt als Stromzuführung einen Platindraht zwischen die Metallstücke. Das gebildete Metallpulver läßt sich durch Schlämmen und Sieben von gröberen Teilen befreien; sein Vanadingehalt ist ungefähr der gleiche wie der des ursprünglichen Metalles, nur enthält es geringe Mengen Wasserstoff, etwa 0.6—0.8 %. Der Wasserstoff ist nur mechanisch in den porösen Metallteilchen eingeschlossen; bei gelindem Erhitzen entweicht er unter schwacher Verpuffung; auch durch Erwärmen des wasserstoffhaltigen Pulvers in einem sauerstofffreien Stickstoffstrom läßt er sich vollständig austreiben. Der zur Darstellung des Vanadinhydrids nötige Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge und schwefelsaurer Permanganatlösung gewaschen, zur Entfernung von Luftsauerstoff über glühendes Kupfer und platinierten Asbest geleitet und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Nach dieser Behandlung enthielt unser Wasserstoff nur noch unvermeidliche Spuren von Luftstickstoff. Das zu hydrierende Vanadinpulver befand sich in dünner Schicht in einem großen Porzellanschiffchen, dieses wiederum in einem Quarzglasrohr,

[1] *Ann.* **355** (1907), 86.

welches unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff in einem Platinwiderstandsofen elektrisch erhitzt wurde. Die in dem Ofen erreichbare Maximaltemperatur betrug nach Messungen mit einem Le Chatelierschen Pyrometer etwa 1000°.

Trotz aller angewendeten Sorgfalt und dreimaliger Ausführung des Versuches ist es uns nicht gelungen, das Vanadinhydrid zu erhalten; wir sind zu der Überzeugung gelangt, daß es nicht existiert. Erhitzt man Vanadinpulver im Wasserstoffstrom, so nimmt sein Gewicht wohl zu, aber nur sehr langsam; die Gewichtszunahme ist annähernd proportional der Zeit oder der Menge des darüber geleiteten Wassertoffs:

Versuch	Vanadinpulver	Dauer des Erhitzens	Gewichtszunahme
1	6.506 g (aluminotherm. aus V_2O_5 dargestellt)	120 Stunden	0.5328 g = 8.19 %
2	7.1486 g (aus VCl_3 durch Na reduziert; 93.24 % V)	195 „	1.1044 g = 15.45 %
3	1.1614 g (aluminotherm. dargestellt)	nicht bestimmt	0.1683 g = 14.49 %

Bei Versuch 3 wurde das Vanadin in einem kleinen Porzellanschiffchen zuerst in einem Verbrennungsrohr mit Bunsenbrennern, dann in einer engen Quarzglasröhre mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse stundenlang direkt erhitzt, bis die Gewichtszunahme bei weiterem Glühen nur noch sehr klein war.

Das Aussehen des Vanadinpulvers hatte sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom stark verändert; es war in ein hellgraues glanzloses, etwas zusammengebackenes Pulver übergegangen. Die Glasur der Porzellanschiffchen hatte sich nicht nur an den Stellen, die mit Vanadin in unmittelbarer Berührung waren, sondern auch auf der Außenseite der Schiffchen grau gefärbt, jedenfalls infolge der Aufnahme von Vanadin und der damit verbundenen Reduktion und Bildung von Vanadinsilizid. Die Tatsache, daß dies auch an Stellen eintrat, die mit Vanadinpulver nicht in direkte Berührung kamen, deutet auf eine, wenn auch geringfügige Verdampfung von Vanadin hin. Die von Vanadin bedeckten Stellen der Glasur waren blasig geworden, mit Vanadin verschmolzen und blätterten ab. Bei keinem der Versuche wurde das Erhitzen fortgesetzt, bis völlige Gewichtskonstanz eingetreten war; wir hätten sonst die Schiffchen voraussichtlich wochenlang glühen müssen. Wir brachen die Versuche ab, wenn die von Muthmann, Weiss und Riedrlbauch angegebene Gewichtszunahme annähernd erreicht war, und analysierten die Pulver.

Es wurde darin in getrennten Portionen Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, Stickstoff nach der Methode von KJELDAHL, Vanadin durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es enthielt das Pulver von

Versuch	1	0.16 % H	4.05 % N	78.69 % V
„	2	0.16 % H	5.82 % N	80.51 % V
„	3	0.19 % H	4.20 % N	82.95 % V

Die Gewichtszunahme des Vanadins bei lang andauerndem Glühen in Wasserstoff rührt also bei unseren Versuchen im wesentlichen von der Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff her, welche, wenn auch nur in sehr geringen, so doch unvermeidlichen Mengen in dem auf übliche Weise entwickelten Wasserstoff stets enthalten sind (der Sauerstoff in Form von Wasserdampf, der durch Vanadin zerlegt wird). Gleichwohl ist anzunehmen, daß das Vanadinmetall von MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH wirklich größere als die von uns beobachteten Mengen von Wasserstoff aufgenommen hat, aber nur, weil es von seiner Darstellung her — Reduktion von Vanadinpentoxyd mit „Mischmetall“ — Metalle der seltenen Erden enthielt, die sich bekanntlich leicht mit Wasserstoff zu Hydriden vereinigen. PRANDTL und BLEYER haben in einer Probe des von WEISS und AICHEL dargestellten Vanadins nur 91—93 % V gefunden. MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH geben übrigens selbst zu, daß die Gewichtszunahme des Vanadins beim Erhitzen in Wasserstoff zum Teil einer Oxydation zuzuschreiben ist; den Gehalt des Wasserstoffs an Stickstoff haben sie nicht berücksichtigt. Sie geben ferner an, daß die Verbrennung des „Vanadinhydrids“ Schwierigkeiten bereitete und sich nicht genau ausführen ließ. Wir haben derartige Schwierigkeiten nicht gehabt.[1]

Die beabsichtigte Verschmelzung von sauerstoffhaltigem Vanadin mit Vanadinhydrid hat sich also nicht ausführen lassen. Es ist übrigens zu erwarten, daß sie, selbst wenn sie ausführbar wäre, höchstens ein höherprozentiges, aber doch kein ganz reines Vanadinmetall geliefert hätte. Auch hier hätte sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem bei der Reaktion gebildeten Wasserdampf und dem Metall eingestellt.

[1] Wenn Vanadin beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in ein Hydrid übergehen würde, hätte schon ROSCOE bei der Reduktion von VCl_2 und VCl_3 im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut kein Metall sondern ein Hydrid erhalten müssen.

IV. Die Reduktion von Vanadintrichlorid VCl_3 mit Natrium ist schon von ROSCOE[1] und von SETTERBERG[2] versucht worden; ersterer erhielt dabei ein ziemlich unreines Metallpulver mit nur 91.1 % V, letzterer ein solches mit etwa 96 % V[3] im besten Falle. Die Verunreinigung des Metalles kann auch hier zum größten Teil nur aus Sauerstoff bzw. einem niederen Oxyde bestehen, obwohl eigentlich lauter sauerstofffreie Stoffe an der Reaktion beteiligt sind. Entweder ist das angewendete Chlorid nicht frei von Oxychlorid gewesen, oder es hat der schwer völlig auszuschließende Luftsauerstoff oxydierend gewirkt. Wir haben diese Darstellungsmethode für Vanadin einer erneuten Prüfung unterzogen, weil das Vanadintrichlorid, namentlich durch die Bemühungen von RUFF und LICKFETT,[4] jetzt viel leichter zugänglich geworden ist als früher und deshalb in größeren Mengen angewendet werden kann. Als Ausgangsmaterial für seine Darstellung wählten wir das Vanadintetrachlorid VCl_4, welches durch Erhitzen von aluminothermisch erzeugtem Vanadinmetall im Chlorstrom erhalten und durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde.[5] Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde dann teils nach RUFF und LICKFETT mit Schwefel erhitzt, teils wurde sie mit käuflichem Chlorschwefel vermischt und langsam erwärmt; in letzterem Falle destillierte, während der Kolbeninhalt unter Bildung von Vanadintrichlorid in kurzer Zeit erstarrte, von etwa 80° an eine dunkelrote Flüssigkeit, bestehend aus Schwefelchloriden mit einem geringen Gehalt an Vanadin, wohl in Form von Vanadinoxytrichlorid; mit steigender Temperatur destillierte überschüssiges Schwefelchlorür und noch etwas $VOCl_3$ ab. Das Vanadintrichlorid wurde schließlich zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Schwefel oder Schwefelverbindungen in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd erhitzt, bis eine Probe nach der Oxydation keine Reaktion auf Schwefelsäure gab.

Die Reduktion des Vanadintrichlorids mit Natrium wurde in einem schmiedeeisernen Rohr von 21 cm Länge und 3 cm lichter Weite ausgeführt; die an den beiden Rohrenden aufgeschraubten Verschlußstücke ließen sich mit Kupferringen gut aufdichten. In

[1] *Ann. Pharm.*, Suppl. **7** (1870), 82; **8** (1872), 96.
[2] Öfvers. K. Vet.-Akad. Förhandl. **39** (1882), Nr. 10, S. 13—21.
[3] Berechnet aus der Sauerstoffaufnahme (75—75.5 %) bei der Oxydation.
[4] *Ber.* **44** (1911), 506.
[5] Vgl. KOPPEL, GOLDMANN u. KAUFMANN, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 345.

dem Rohre konnten bis zu 45 g VCl_3 in einer Operation verarbeitet werden; es wurden stets 10 % Natrium mehr angewendet, als theoretisch notwendig waren. Das Rohr wurde folgendermaßen beschickt: der Boden wurde mit einer Schicht von geschmolzenem und gepulvertem Natriumchlorid bedeckt, darauf wurde das Gemenge von Vanadintrichlorid und Natrium (in kleinen Stücken) geschichtet, festgedrückt und mit einer Schicht von Natriumchlorid bedeckt. Das gefüllte und fest verschlossene Rohr wurde dann senkrecht in einen hessischen Tiegel gestellt, samt diesem in einen vorher auf Rotglut erhitzten Rösslerschen Gasofen eingebracht und darin noch 15 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt zuerst zur Entfernung des überschüssigen Natriums mit Alkohol behandelt, dann mit heißem Wasser ausgezogen. Das zurückbleibende Metall bestand zum größeren Teil aus einem feinen schwarzen Pulver, zum kleineren aus Kügelchen von geschmolzenem Vanadin. Durch Schlämmen ließen sich die gröberen Teile von den feineren trennen. Das Metallpulver wurde schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das feine schwarze Pulver enthielt durchschnittlich 92 % V, gröberes 93—94 %, die Kügelchen 96 % V. Beim Glühen im Wasserstoffstrom nimmt das schwarze Pulver metallische graue Farbe an. Alle untersuchten Proben enthielten Spuren von Eisen, aber kein Natrium.

Wir haben also bei der Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium kein besseres Metall erhalten als unsere Vorgänger und auch kein vanadinreicheres als bei der aluminothermischen Reduktion. Bei der Empfindlichkeit des Vanadintrichlorids gegen feuchte Luft und den zahlreichen Manipulationen, denen es im Laufe seiner Herstellung und Verarbeitung unterworfen wird, ist es eben sehr schwer, ein ganz oxychloridfreies Präparat zu erhalten.

Wir haben übrigens auch versucht, eine andere sauerstofffreie Vanadinverbindung, das Vanadintrisulfid V_2S_3, zu Metall zu reduzieren. Gemenge von Vanadintrisulfid und Aluminiumgries oder -staub lassen sich im Gasofen auf helle Rotglut erhitzen, ohne in Reaktion zu treten.

Das spezifische Gewicht des von uns erhaltenen Vanadinmetalls ist etwas höher als das von Ruff und Martin für annähernd gleich vanadinreiches Metall angegebene; wir fanden

für aluminothermisch erzeugtes Metall mit 95.0 % V [1] D_{20° 5.987
„ „ „ „ „ 93.5 % V [2] D_{21° 5.980

[1] s. Versuch Nr. 2 auf S. 216. [2] vom Versuch Nr. 5 auf S. 216.

für mit Natrium aus VCl_3 gewonnenes Metall
(geschmolzene Kügelchen) mit . . . 96.0 % V $D_{20°}$ 5.819
$D_{25°}$ 5.754

Das von SETTERBERG auf letzterem Wege erhaltene Metall hatte die Dichte $D_{18°}$ 5.87. Die Verunreinigungen des aluminothermisch erzeugten Metalles (Schlackeneinschlüsse, niedere Vanadinoxyde) sowie etwa darin vorhandene Hohlräume können den Wert der Dichte nur herabdrücken. Wir haben zu den Bestimmungen der Dichte blanke, äußerlich schlackenfreie und augenscheinlich kompakte Splitter des Metalles verwendet; zur Entfernung von Luftblasen wurden sie mit Wasser ausgekocht. Aus der Abhandlung von RUFF und MARTIN ist nicht zu ersehen, ob sie die gefundenen spezifischen Gewichte ebenso wie die Vanadingehalte auf schlackenfreies Metall umgerechnet haben. Wir haben keine derartige Korrektur angebracht.

München, Chemisches Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften, im Oktober 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1912.

Über das System Zinn und Jod.

Von

H. S. van Klooster.

Mit 2 Figuren im Text.

Obwohl die älteren Untersuchungen über die Verbindungen von Zinn und Jod die Existenz von zwei Jodiden, das Stannojodid (SnJ_2) und das Stannijodid (SnJ_4) sichergestellt haben, so sind doch die Angaben über die Entstehung und die Existenzbedingungen dieser Verbindungen, namentlich des SnJ_2 derart verwirrt und einander widersprechend, daß eine Neubearbeitung dieser Frage auf Grund des Schmelzdiagrammes nicht ohne Interesse schien. Ich habe deshalb das System Zinn-Jod experimentell untersucht, gleichfalls in Zusammenhang mit einer in dem hiesigen Laboratorium geplanten Untersuchung der Jodide der Kohlenstoffgruppe, die sich bei früheren Untersuchungen dieser Art anschließen soll. Beim Niederschreiben der Resultate erhielt ich Kenntnis einer Arbeit von W. Reinders und S. de Lange,[1] worin dasselbe Problem behandelt wird. Wiewohl die Ergebnisse dieser Untersuchung sich sehr gut mit den hier veröffentlichten Beobachtungen decken, so erachte ich es indessen nicht für überflüssig, die erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen, um so mehr weil sie die Angaben der genannten Autoren in glücklicher Weise ergänzen, speziell in bezug auf die Darstellung und Charakterisierung des Dijodids.

Eine Besprechung und Kritik der früheren Untersuchungen kann hier unterbleiben, unter Verweisung auf die genannte Arbeit.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet reines doppelt sublimiertes Jod (Schmp. 113.5°) und Zinn in Barren (Schmp. 232°), beide von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Das Zinn wurde, zwecks besserer Einführung in die Schmelzröhren von schwer schmelzbarem Duraxglas, vor dem Gebrauch in dünne Streifen geschnitten. Ferner fand ein reines, umkristallisiertes Präparat von SnJ_4 Verwendung. Ein als SnJ_2 bezeichnetes

[1] W. Reinders u. S. de Lange, Versl. v. d. Kon. Ak. v. Wetensch. **1912**, p. 333—341. Siehe auch die vorangehende Abhandlung.

Kahlbaumsches Produkt, das wahrscheinlich auf nassem Wege erhalten war, und den Korkverschluß unter Entwickelung saurer Dämpfe (Jodwasserstoff) stark angegriffen hatte, war für den beabsichtigten Zweck unbrauchbar. Die Mischungen, deren Zusammensetzung zwischen J und SnJ_4 liegt, wurden durch Zusammenschmelzen dieser beiden Bestandteile in offenen Röhren erhalten. Durch vorsichtige Erwärmung, ein wenig über den Schmelzpunkt, gelingt es den Verlust auf ein Minimum zu beschränken. Außerdem wurde der Verlust, der niemals mehr als 0.05 g betrug (auf 10 g Substanz), jedesmal in Rechnung gebracht. Die Mischungen, deren Gehalt an Jod zwischen 0 und 80 Atom-% liegt, wurden alle aus leicht ersichtlichen Gründen in geschlossenen Röhren hergestellt und thermisch untersucht. Zwecks Einführung des Thermoelements aus Silberkonstantan (geeicht mittels siedendem Wasser, schmelzendem Zinn und Cadmium) war ein enges Glasröhrchen eingeschmolzen, das bis nahe an den Boden des Gefäßes reichte, um dem Thermoelement eine zentrale Lage in der Mitte der Schmelzen zu sichern. Das Zusammenschmelzen geschah jedesmal in einem horizontalen eisernen Zylinder, der in einem Gasöfchen erhitzt wurde und der mittels eines Gasmotors fortwährend auf und nieder bewegt wurde. Die Abkühlung wurde in einem Nickelofen nach Lorenz ausgeführt.

Eine Zusammenfassung meiner thermischen Beobachtungen gibt die folgende Tabelle 1 und das Diagramm (Fig. 1). Zum Vergleich sind die von Reinders und de Lange erhaltenen Werte gleichfalls eingetragen und die bezüglichen Punkte im Diagramm mit Kreisen verzeichnet.

Die mit einem Sternchen (*) bezeichneten Versuche beziehen sich auf unvollständige Gleichgewichtseinstellungen in der Schmelze. Ich komme darauf noch näher zurück.

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, daß die Angaben von Reinders und de Lange für das Teildiagramm von 100—80 Atom-% Jod ausführlicher sind als die meinigen, nur fehlen die Zahlen für die eutektische Mischung. Die Lage des Eutektikums wird angegeben bei 12.06 Atom-% Jod und 79.6°, während meine Zahlen 12 % bzw. 76° ergeben. Der Schmelzpunkt des Tetrajodids ist praktisch derselbe (Reinders und de Lange 143.5°, Emich 143°, v. Kl. 143°). Mischbarkeit in festem Zustand ist soweit ersichtlich nicht vorhanden; auch Beckmann, der in jüngster Zeit[1] die Gefrier-

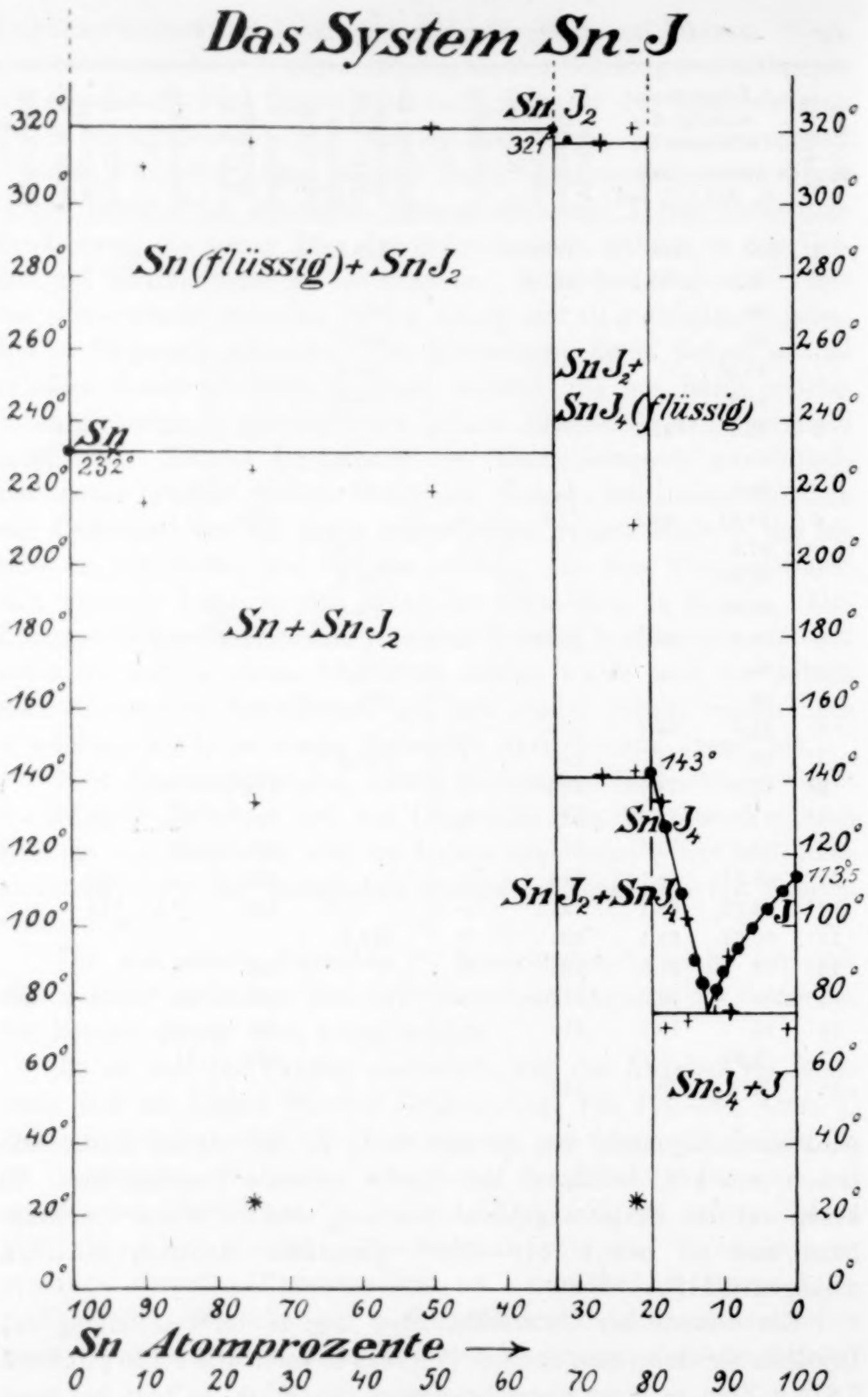
[1] *Z. anorg. Chem.* **77** (1912), 200.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der Schmelze in Atom-% Jod	Gew.-% Jod	Primärer Erstarrungseffekt nach v. Klooster	Unterkühlg. in °	Primärer Erstarrungseffekt nach Reinders u. de Lange	Sekund. Erstarrungseffekt v. Kl.	Unterkühlg. in °	Tertiärer Erstarrungseffekt v. Kl.	Unterkühlg. in °
1	100	100	113.5	—	113.2		—		
2	98.6	98.7	111.5	—		72	0.5		
	98				109				
	96				104.7				
	93.95				99.7				
	91.9				94.7				
3	90.7	91.2	90	—		76	—		
	89.9				87.6				
	88.9				83				
4	88.65	89.3	79	—		76	1		
	87.9				79.6				
	86.95				83.5				
	85.95				89.8				
5	84.8	85.5	102.5	—		74.5	0.5		
	84				108.4				
	82				127				
6	81.4	82.4	133						
7	80	81	143	1	143.5				
8*	77.6	78.75	216	—		143	—		
9*	77.6	78.75	321	—		211	—	143.5	—
10	73.5	74.6	317	—		141	—		
11*	66.67	68.1	314	—		215	—	140	—
12*	66.67	68.1	321	—		222	3.5	144	—
13	66.67	68.1	321	3	319.5				
14	50	51.6	321	3		220	8		
15*	25	26.2	317.5	—		226	20	134	1
16	10	10.7	310	—		217	3		
17	3.95	4.15	?			230	11		
18	0	0	232						

punktserniedrigungen von Sn und SnJ_4 in Jod bis zu Konzentrationen von 1 % bestimmt hat, findet normale Depressionen. In bezug auf den Erstarrungspunkt von SnJ_2 sind die Werte von Reinders und de Lange (319—320°) gleichfalls identisch mit den meinigen (321°).

Ein wesentlicher Unterschied aber liegt in der Darstellung des Dijodids. Erwärmt man nämlich (Versuch 8) vorsichtig 2.125 g Jod mit 7.875 g Zinn in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so tritt bei etwa 50° eine Reaktion ein, wobei die Temperatur bis etwa 250° steigt.



+ van Klooster. ● Reinders und de Lange.

Fig. 1.

Wird die Temperatur dann ungefähr während einer Stunde auf 230 bis 250° gehalten, so findet man bei der nachfolgenden Abkühlung zwei Effekte, und es hinterbleibt 0.280 g Zinn in freiem Zustande. Dies entspricht einer Bildung von SnJ_4 ohne merkliche Spuren von SnJ_2. Dieses Resultat deckt sich somit vollkommen mit den Angaben Personnes.[1] Wird dagegen eine Mischung derselben Zusammensetzung bis auf etwa 400° erhitzt, so bleibt 0.2 g Zinn ungelöst zurück neben SnJ_2 und SnJ_4. Die Abkühlungskurve zeigt drei Effekte, in Zusammenhang mit den Erstarrungspunkten des SnJ_2 (mittlere Schicht), Sn und SnJ_4 (obere Schicht). Auch diese Erscheinung ist von älteren Autoren wiederholt beobachtet worden. Es besteht aber auch hier kein Gleichgewicht, wie sich ergab bei den Versuchen zur Reindarstellung des SnJ_2, frei von Sn und SnJ_4.

Nachdem zweimal versucht war eine Mischung von 7.68 g Sn und 16.4 g J in geschlossener Röhre nach Behandlung im Schüttelapparat während etwa einer halben Stunde (*t* ca. 350°) homogen zu machen, zeigten doch jedesmal die Abkühlungskurven drei Effekte, trotzdem die Schmelze im Nickelofen das zweite Mal bis über 400° erhitzt wurde. Die wechselnden Mengen unverbundenes Zinn, das eine Mal 2.5 g, im zweiten Fall 2.8 g veranlaßten mich, nochmals eine gleiche Menge derselben Zusammensetzung (Versuch 13) im Schüttelapparat 3 Stunden auf 420—440° zu exponieren. Die Abkühlungskurve zeigte dann nur einen Effekt bei 321° und beim Öffnen der Röhre war nur noch eine minimale Zinnmenge (etwa 0.01 g) vorhanden. Vergleicht man dieses Resultat mit dem Experiment von Reinders und de Lange (l. c. S. 336), die aus 12.5 g SnJ_4, 7.5 g SnJ_2 und 2.5 g Sn nach 14stündiger Erhitzung auf 360°, 9.6 g SnJ_4, 10.5 g SnJ_2 und 1.6 g Sn erhielten, so wird hiermit in frappanter Weise der beschleunigende Einfluß erhöhter Temperatur auf das Zustandekommen der Reaktion $SnJ_4 + Sn = 2SnJ_2$ demonstriert. Auch wenn man Überschuß von Zinn anwendet, entsteht nur SnJ_2 falls man lange und hoch genug erhitzt. Charakteristisch in dieser Beziehung ist Versuch 14, wobei 11.9 g Sn und 12.7 g J 3 Stunden auf etwa 400° erhitzt wurden, wobei vollständige Gleichgewichtseinstellung eintrat; der primäre Effekt erschien ungeschwächt bei 321° und beim Öffnen der Röhre waren genau 5.95 g Sn unverbunden zurückgeblieben. Der Versuch lehrt gleichfalls, daß Sn

[1] *Compt. rend.* **54** (1862), 216.

und SnJ_2 sich bei Temperaturen von etwa 400° nicht merkbar mischen, was die Angaben von REINDERS und DE LANGE somit bestätigt.

Sodann wurde untersucht wie sich SnJ_2 und SnJ_4 in geschmolzenem Zustand nebeneinander erhalten.

Zu dem Zweck wurden 5.007 g SnJ_2 und 4.998 g SnJ_4 (Versuch 10) eine Stunde im Schüttelapparat auf etwa 360° exponiert, und darauf im Nickelofen abkühlen gelassen. Es wurde einerseits eine Erniedrigung von 4°, andererseits von 2° konstatiert. Eine Analyse der beiden erstarrten Schichten (versetzt mit H_2SO_4 s. g. 1.4, das Jod mittels KNO_2 ausgetrieben[1] und in der klaren Lösung das Zinn nach TREADWELL II, S. 193, bestimmt) lieferte für die SnJ_2-Schicht 31.1 % Sn, für die SnJ_4-Schicht 20.5 % Sn; SnJ_2 und SnJ_4 erfordern bez. 31.9 % und 19 % Sn. REINDERS und DE LANGE (l. c. S. 338) finden 31.1 % und 19 %. Hier liegt also eine kleine Differenz vor.

Schließlich wurden einige physische und kristallographische Konstanten an den SnJ_4- und SnJ_2-Präparaten ermittelt.

Das SnJ_2, dessen spezifisches Gewicht von BÖDEKER[2] auf 4.696 ermittelt wurde, und später von RETGERS[3] ($d = 4.7$), kristallisiert, wie schon von GROTH,[4] NORDENSKIÖLD[5] und RETGERS (l. c.) konstatiert wurde, aus Lösungsmitteln in braunroten regulären Kristallen von vorwiegend oktaedrischem, bisweilen dodekaedrischen Habitus. Das geschmolzene Produkt zeigt eine etwas dunklere (kirschrote) Farbe, doch sind die optischen Eigenschaften dieselben, auch der Strich ist derselbe, nämlich rein kadmiumgelb.

Das SnJ_2 kristallisiert in prächtig rubinroten Nadeln. In organischen Lösungsmitteln ist es, wenn nicht unter Jodabscheidung zersetzt, nur wenig löslich. Das spez. Gew., bestimmt in Paraffinöl, das zuvor mit SnJ_2 gesättigt wurde, betrug: $d_{15}^{15} = 5.21$[3]. Das Pulver, sowie der Strich ist ziegelrot. Die Verbindung schmilzt, im offenen Rohr erhitzt, unzersetzt; für eine etwaige Umwandlung, die COHEN[6] auf Grund älterer Untersuchungen vermutete, konnte weder thermisch,

[1] Eine Analyse des Jods durch Auffangen in Na_2SO_3-Lösung und nach folgendem Zusatz von Na_2SO_3, $AgNO_3$ und starker HNO_3, wie Herr MENKE (*Z. anorg. Chem.* 77) angab für Jod-Bestimmung in Te-J-Mischungen, ist nicht zulässig. Es wird dabei immer, wie man sich leicht an einem blinden Versuch überzeugen kann, mehr oder weniger Ag_2SO_4 mit ausgefüllt.

[2] Die Beziehung zwischen Dichte und Zusammensetzung, Leipzig 1860.

[3] *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 343; *Zeitschr. f. Kryst.* 22 (1894), 270.

[4] Chem. Krystallographie I, S. 231.

[5] Bihang. K. Sv. Vet. Akad. Handl. 2 (1874), No. 2. 12.

[6] ABEGGS Handbuch III [1], S. 572.

noch optisch eine Andeutung gefunden werden. Dagegen bestätigte sich die von GROTH (l. c. S. 208) geäußerte Vermutung, daß die von NORDENSKIÖLD (l. c.) gemessenen rhombischen Kristalle (dargestellt durch Erhitzen von Sn in HJ und nachfolgender Erhitzung im geschlossenen Rohre) nicht der Formel SnJ_2 entsprechen. Die kleinen nadelförmigen Kristalle von SnJ_2, welche beim Erhitzen in vacuo durch Sublimierung erhalten wurden, konnten in der Prismenzone durchgemessen werden.

Die Messung (von Prof. JAEGER) ergab folgende Resultate:

Tabelle 2.

SnJ_2: monoklin — prismatisch.

	Gemessen	Berechnet
(001) : (101)	*28° 40′	—
(101) : (301)	26° 36′	26° 42′
(301) : (100)	27° 39′	27° 33′
(100) : (10$\bar{1}$)	ca. 65°	64° 11′
(10$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$)	ca. 32°	32° 54′
(100) : (00$\bar{1}$)	*97° 5′	
	$\beta = 82° 55''$	
	$c : a = 0.5911 : 1$	

Optisch zeigten die Kristalle sich schwach pleochroitisch, nämlich orange- und rotbraun, und zwar rotbraun für Strahlen parallel der Orthodiagonale. Die optische Achsenebene ist {010}.

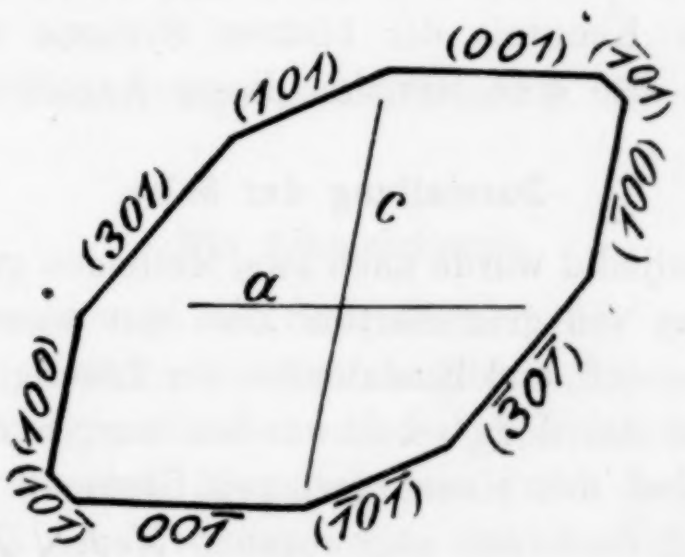


Fig. 2.

Groningen, Anorg.-chem. Laboratorium der Reichsuniversität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1912.

Das System Zinn-Jod.

Von

W. Reinders und S. de Lange.

Mit 1 Figur im Text.

1. Zinn und Jod bilden zwei Verbindungen: Stannojodid und Stannijodid. Die Angaben über die Darstellung und die verschiedenen Konstanten dieser Verbindungen, welche sich in der Literatur vorfinden, sind sehr schwankend. So soll sich beim Erhitzen von Zinn mit Jod nach den älteren Untersuchern[1] Stannojodid bilden, Henry[2] fand aber bei dieser Einwirkung Stannojodid neben Stannijodid und Personne[3] nur Stannijodid.

Als Schmelzpunkt von SnJ_4 wird von Personne 145° angegeben (Erstarrungspunkt 142°), von Emich[4] 143°. Der Siedepunkt ist nach Personne 295°, nach Emich 341°, und Henry gibt an, daß es bei 180° sublimiert.

Von SnJ_2 wird als Schmelzpunkt angegeben 246°[5] und Dunkelrotglühhitze (Personne), als Siedepunkt 295°[5] oder die Schmelztemperatur des Glases (Personne).

Für unsere Kenntnis der binären Systeme von Metallen mit Metalloiden war also eine Revision dieser Angaben erwünscht.

Darstellung der Salze.

2. Das Stannijodid wurde nach zwei Methoden gewonnen: a) durch Zusammenbringen von granuliertem Zinn mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff und Eindampfen der Lösung, als nach einigen Tagen die Farbe des Jods verschwunden war; b) durch Zusammenschmelzen von Jod mit einem geringen Übermaß Zinn. Das Zinn wurde nach und nach der abgewogenen Menge Jod in einem ein-

[1] Z. B.: Berzelius, Traité de chimie. — Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **48**, 169.

[2] *Philos. Trans.* **135** (1845), 363.

[3] *Compt. rend.* **54** (1862), 216.

[4] Sitzungsber. der k. Akad. d. W. Wien **113**, II b (1904), S. 535; *Monatshefte* **25**, 907.

[5] Cohen, Abeggs Handbuch der anorg. Chem. III 2, S. 571.

seitig zugeschmolzenen Glasrohr zugesetzt, wobei das Rohr anfangs etwas erhitzt wurde, um die Reaktion einzuleiten. Das Rohr wurde dann zugeschmolzen, während einiger Zeit auf etwa 250° erhitzt, dann vertikal gestellt und langsam gekühlt. Die erhaltene orangerote Kristallmasse wurde von dem Zinn und der unteren Schicht Kristallen getrennt und zerpulvert.

Beide Darstellungsweisen ergaben der Analyse gemäß reines SnJ_4, ohne SnJ_2. Gefunden wurde nämlich 18.95 und 18.99 % Sn, indes berechnet wird 18.99 %.

Zur Darstellung von SnJ_2 kann man eine Lösung von $SnCl_2$ mit KJ zusammenbringen oder Zinn lösen in konzentrierter Jodwasserstoffsäure.

Das erste Verfahren scheint am einfachsten. Die Schwierigkeit hierbei ist aber, daß bei der Einwirkung von $SnCl_2$ auf KJ außer rotes SnJ_2 auch Doppelsalze von SnJ_2 mit KJ entstehen können, während es noch dahinsteht, ob nicht auch ein Chlorojodür (Henry l. c.) oder Mischkristalle mit $SnCl_2$ gebildet werden. Diese Methode wurde deshalb aufgegeben und statt deren das zweite Verfahren verwendet. Das Zinn wurde während längerer Zeit in einem Rundkolben mit Rückflußkühler erhitzt, bis die SnJ_2-Kristalle anfingen sich auszuscheiden. Die bei Abkühlung erhaltenen roten Kristalle wurden im Vakuumexsikkator getrocknet, zuerst während einigen Wochen über festem KOH, dann während einigen Monaten über P_2O_5. Gefunden wurde 31.83 und 31.87 % Sn; SnJ_2 enthält theoretisch 31.92 % Sn.

Eine dritte Darstellungsweise soll auf S. 234 erwähnt werden.

Die Schmelzkurve.

3. Als Schmelzpunkt von SnJ_4 wurde 143.5° gefunden, in Übereinstimmung mit Emich, der 143° angibt.

Die Erstarrungspunkte von J-JnJ_4-Gemischen wurden in der üblichen Weise mit etwa 30 g Substanz durch langsames Abkühlen in einem Luft-Ölbad bestimmt. Um starker Unterkühlung vorzubeugen, wurde während der Abkühlung fortwährend mit dem Thermometer gerührt. Die Resultate sind in der Tabelle 1 vereinigt.

Fig. 1 zeigt, daß die Schmelzkurve aus zwei Teilen besteht mit einem Eutektikum bei 79.6° und 60 Gew.-% SnJ_4 (12.06 Atom-% Sn).

4. Bei der Darstellung von SnJ_4 hatte sich ergeben, daß SnJ_4

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Schmelze		Anfang der Erstarrung in °
g SnJ_4 in 100 g SnJ_4+J	Atom-% Sn pro 100 Atom-% Sn+J	
0	0	113.2
10	2.02	109.0
20	4.04	104.7
30	6.05	99.7
40	8.06	94.7
50	10.06	87.6
55	11.06	83.0
60	12.06	79.6
65	13.05	83.5 (Eutektikum 79.6)
70	14.05	89.8
80	16.04	108.4
90	18.02	127.0
100	20.00	143.5

während längerer Zeit mit Sn auf 250° erhitzt werden konnte ohne daß eine merkbare Einwirkung eintrat und sich SnJ_2 bildete.

Es stellte sich also die Frage, ob Sn und SnJ_4 vielleicht nicht ein wirklich stabiles Gleichgewicht bilden sollten; SnJ_2 wäre dann bei höherer Temperatur eine labile Verbindung, die in $Sn + SnJ_4$ zerfallen würde. Angesichts der Tatsache, daß die Zahl der Halogenatome, welche von einem Atom eines Elementes gebunden werden können, im allgemeinen verringert bei Steigung des Atomgewichts des Halogens, war die Wahrscheinlichkeit eines solchen Verhaltens nicht groß und konnte vielmehr erwartet werden, daß SnJ_2 sehr stabil sein würde.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden 2.5 g Sn, 7.5 g SnJ_2 und 12.5 g SnJ_4 in einem zugeschmolzenen Rohre während 14 Stunden auf 360° erhitzt. Jetzt wurde gefunden 1.6 g Sn, 10.5 g SnJ_2 und 9.6 g SnJ_4. Es war also eine merkliche Verringerung von Sn und SnJ_4 und eine Zunahme von SnJ_2 eingetreten.

SnJ_2 ist also die stabile Phase. Die Reaktion $SnJ_4 + Sn \longrightarrow 2SnJ_2$ geht aber sehr langsam. Der Widerspruch in der Angabe von Personne, daß bei der Einwirkung von Sn auf J kein SnJ_2 entsteht und der von Henry, daß sowohl SnJ_2 wie SnJ_4 gebildet werden, ist dadurch erklärt. Henry hat nämlich das Reaktionsprodukt mit einem Übermaß Zinnpulver eingedampft und dadurch das zuerst gebildete Stannijodid zum Teil umgesetzt in Stannojodid, das beim

Eindampfen zurückblieb. PERSONNE ließ nur während kürzerer Zeit einwirken und hat sich nicht besonders bemüht durch Einbringen

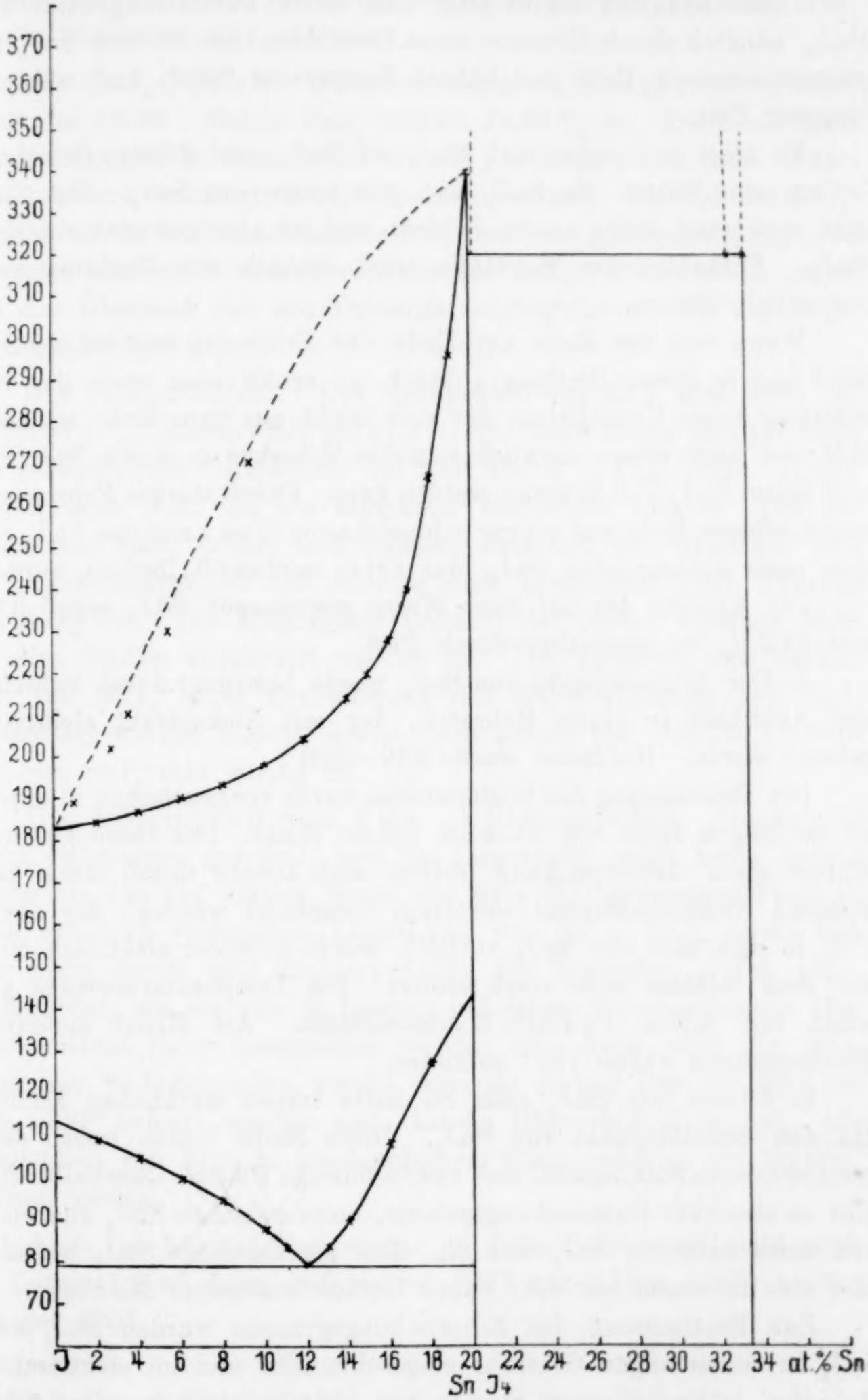


Fig. 1.

von Zinnpulver die Reaktion zu fördern; er erhielt deshalb keine wahrnehmbaren Quantitäten SnJ_2.

Diese Reaktion ergibt jetzt eine dritte Darstellungsweise von SnJ_2, nämlich durch Erhitzen eines Gemisches von Sn und SnJ_4 im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur (360°) und während längerer Zeit.

Es zeigt sich dabei, daß SnJ_2 mit SnJ_4 zwei flüssige Schichten bilden, eine untere von SnJ_2 und eine obere von SnJ_4. Das Zinn gibt noch eine dritte untere Schicht und ist also getrennt von dem SnJ_4. Fortwährendes Schütteln wird deshalb die Reaktion sehr wesentlich fördern.

Wenn nun das Rohr am Ende der Erhitzung vertikal gestellt wird und in dieser Stellung abkühlt, so erhält man nach der Erstarrung einen Kristallstab, der sich leicht aus dem Rohr schieben läßt und nach einem ziemlich scharfen Meniskus in einem SnJ_2-Teil und einem SnJ_4-Teil getrennt werden kann. Durch starkes Erhitzen in einem offenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas kann das SnJ_2 von dem noch anhangenden SnJ_4, das dabei verdampft, befreit werden.

Die Analyse des auf diese Weise gewonnenen SnJ_2 ergab 31.6 und 31.2 % Sn, statt theoretisch 31.9.

5. Der Schmelzpunkt von SnJ_2 wurde bestimmt durch Erhitzen und Abkühlen in einem Rohrofen, der mit Nickeldraht elektrisch geheizt wurde. Gefunden wurde 319—320°.

Die Bestimmung des Siedepunktes wurde vorgenommen in einem 25 cm langen Rohr von 3—4 cm lichter Weite. Der obere Teil war mittels einer Asbestpackung isoliert und konnte durch einen umgelegten Nickeldrahtspiral elektrisch vorgeheizt werden, der obere Teil, in dem sich das SnJ_2 vorfand, wurde entweder elektrisch oder mit dem Gebläse sehr stark erhitzt. Die Temperaturmessung geschah mit einem Pt-RhPt-Thermoelement. Als Mittel mehrerer Bestimmungen wurde 720° gefunden.

6. Zusatz von SnJ_4 oder Sn hatte keinen merklichen Einfluß auf den Schmelzpunkt von SnJ_2. Diese Stoffe bilden neben dem geschmolzenen Stannojodid eine zweite flüssige Phase. Oberhalb 320° gibt es also zwei Entmischungsgebiete, eines zwischen SnJ_4 und SnJ_2 und eines zwischen SnJ_2 und Sn. Das geschmolzene SnJ_2 befindet sich also in einem nur sehr engen Gebiet homogener Mischung.

Zur Bestimmung der Entmischungsgrenzen wurden SnJ_2 und SnJ_4 in einem engen Glasrohr eingeschmolzen und im elektrischen Rohrofen während einer Stunde bei 350° geschüttelt. Der Ofen

wurde dann vertikal gestellt, damit sich beide Schichten trennen könnten und nach 15 Minuten das Glasrohr herausgenommen und schnell gekühlt. Die erstarrten Schichten wurden getrennt, auswendig abgekratzt und analysiert.

Die SnJ_4-Schicht. Gefunden wurde 18.95 und 19.02 % Zinn, im Mittel 18.99. Reines SnJ_4 enthält 18.99 % Sn. Die Löslichkeit von Stannojodid in Stannijodid ist also praktisch gleich Null. Dieses Resultat wird bestätigt durch folgenden Versuch. Ein Teil der SnJ_4-Schicht wurde in Schwefelkohlenstoff, dem eine gewogene Menge Jod zugesetzt war, um eventuell vorhandenes SnJ_2 zu oxydieren, gelöst und das Übermaß Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. So wurde gefunden 0.06 % SnJ_2.

Die SnJ_2-Schicht. Der Zinngehalt war 31.2 und 30.9, im Mittel 31.1 %. Reines SnJ_2 hat 31.9 % Sn. Nach dieser Analyse kann das geschmolzene Stannojodid bei 350° also 6 % SnJ_4 lösen. Dieser Gehalt muß wohl als ein Maximum betrachtet werden. Das geschmolzene SnJ_4 drängt sich nämlich zwischen die Glaswand und die Dijodidschicht, so daß letztere nach Erstarrung einen Überzug von SnJ_4 hat. Die Möglichkeit besteht, daß dieser Überzug nicht an allen Stellen abgekratzt worden ist. Die Tatsache, daß bei Zusatz von SnJ_4 keine Erniedrigung des Schmelzpunktes von SnJ_2 beobachtet werden konnte, deutet doch darauf hin, daß die Löslichkeit von SnJ_4 sehr gering ist.

Die Löslichkeit von Zinn in Stannojodid. Stannojodid durch Schmelzen aus SnJ_4 und Sn dargestellt, zeigt keine andere Farbe als das auf nassem Wege, aus Sn + HJ, gewonnene Produkt. Eine eventuell vorhandene Löslichkeit von Sn in SnJ_2 verrät sich also nicht durch eine dunklere Farbe der Schmelze, durch einen Metallnebel, wie sie von R. Lorenz bei seinen Untersuchungen über geschmolzene Salze beschrieben worden ist. Auch wies die Analyse einer SnJ_2-Schmelze, welche während einiger Zeit mit Zinn auf 350—400° erhitzt worden war, keinen Überschuß Zinn auf. Die Löslichkeit von Zinn in geschmolzenem Stannojodid ist also bei 350° äußerst gering.

Auch bei höherer Temperatur ist diese Löslichkeit nicht groß. R. Lorenz[1] fand doch, daß sie bei 629° nur 0.13 % mehr beträgt wie bei 400°.

[1] R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze II, S. 77.

Die Siedepunktskurve.

7. Der Siedepunkt von SnJ_4 wurde zu 340° bestimmt. EMICH[1] hat 341° gefunden. Diese Zahlen stimmen also und die ältere, von PERSONNE herrührende Angabe von 295° muß als ungenau abgelehnt werden.

Die Siedepunkte der Gemische von Jod und Stannijodid wurden bestimmt durch Erhitzen in einem Rundkolben mit Steigerohr. Der Kolben stützte auf der kreisförmigen Öffnung im Boden eines ihn umgebenden Asbestkasten und wurde durch diese Öffnung mit der freien Flamme erhitzt. Das Steigerohr war von einem Mantel umgeben, durch welchen Xyloldampf (Siedep. 140°) zirkulierte. Es konnte sich so keine Kruste eines festen Sublimats bilden. Die J-SnJ_4-Dämpfe kondensierten zu einer Flüssigkeit, die wieder in den Siedekolben zurückkehrte. War nach langem Sieden der Joddampf etwas zu hoch in das Steigerohr diffundiert, so wurde die Erhitzung des Kolbens unterbrochen und destillierte der Dampf wieder darin zurück.

Der Apparat bewährte sich sehr gut. Aus dem Steigerohr entwich keine Spur Jod und anfangend mit einer Mischung bekannter Zusammensetzung konnte durch Zusatz abgewogener Quantitäten Jod oder Tetrajodid eine ganze Reihe von Bestimmungen gemacht werden.

Tabelle 2.

Zusammensetzung		Siedepunkt in °
g SnJ_4 pro 100 g SnJ_4+J	Atom-% Sn pro 100 Atom-% Sn+J	
0	0	183
10	2.02	184
20	4.04	187
30	6.05	190
40	8.06	193
50	10.06	198
60	12.06	204
70	14.05	214
75	15.05	219.5
80	16.04	228
85	17.03	240
90	18.02	267
95	19.01	296
100	20.00	340

[1] l. c.

Die Temperatur wurde gemessen mit einem Thermoelement aus Silber-Konstantan, das in die siedende Flüssigkeit getaucht war. Die Resultate sind in Tabelle 2 vereinigt und in der Fig. 1 eingetragen.

Die Siedepunktskurve verläuft ohne Maximum oder Minimum.

8. Zum Schluß wurde noch versucht die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe zu bestimmen, die mit den verschiedenen J-SnJ_4-Gemischen koexistieren.

Die Schmelze wurde zu diesem Zweck in einem ca. 25 cm langen, mit Asbestmantel isolierten Siederohr zum Sieden erhitzt. Aus dem Dampfraum wurde dann, nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit, mit einem pipetähnlichen Absaugerohr, das unten kapillar ausgesogen und hakenförmig umgebogen war, etwas Dampf abgesogen. Dieser kondensierte sich in dem Rohre und wurde analysiert. Das Resultat dieser Bestimmungen, die nur qualitativen Wert haben, ist in der Tabelle 3 eingetragen.

Tabelle 3.

Siedepunkt in °	Zusammensetzung der Schmelze		Zusammensetzung des Dampfes	
	in Gew.-% SnJ_4	in Atom-% Sn	in Gew.-% SnJ_4	in Atom-% Sn
185	13	2.6	2	0.4
189	27	5.4	5	1.0
201	55	11.0	14	2.8
210	66.5	13.3	18	3.6
230	81	16.2	28	5.6
270	91	18.2	48	9.6

Zusammenfassung.

1. Der Schmelzpunkt von SnJ_4 ist 143.5°; der Siedepunkt 340° Der Schmelzpunkt von SnJ_2 mit 320°, der Siedepunkt 720°.

2. Bei der Einwirkung von Jod auf Zinn entsteht zuerst ausschließlich SnJ_4; dann folgt äußerst langsam die Reaktion $SnJ_4 + Sn = 2SnJ_2$, deren Geschwindigkeit sogar bei 350° noch sehr gering ist.

3. Das Schmelzdiagramm von Gemischen aus SnJ_4 und J besteht aus zwei Kurven mit einem Eutektikum bei 79.6° und 60 Gew.-% SnJ_4 (12.06 Atom-% Sn). Die Siedepunktskurve dieser Gemische zeigt kein Maximum oder Minimum.

4. Geschmolzenes SnJ_2 und SnJ_4 bilden bei 350° zwei flüssige Schichten, eine untere aus SnJ_2 mit höchstens 6 % SnJ_4 und eine obere aus SnJ_4 mit nur Spuren von SnJ_2.

Indem auch das Zinn sich nicht merklich in Stannojodid löst, bildet das flüssige SnJ_2 im System Sn-J eine homogene Phase von nur sehr beschränkter Ausgedehntheit. Bei 350° sind die Grenze 33.3—32.5 Atom-% Zinn.

Delft, Anorg.-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1912.

Über die Umwandlungen des Kieselsäureanhydrids bei höheren Temperaturen.

Von

K. Endell und R. Rieke.

Mit 2 Figuren im Text.

In der Natur kommt das kristallisierte Kieselsäureanhydrid in drei bekannten polymorphen Modifikationen vor, dem Quarz, Cristobalit und Tridymit. Eine jede dieser Formen wandelt sich bei höheren Temperaturen wieder in eine andere um, auch gehen sie zum Teil ineinander über. Die bisher vorliegenden Daten lassen sich kurz in folgender Weise wiedergeben.

α-Quarz trapezoedrisch tetratoedrisch $d = 2.65$	575° ⇌	β-Quarz trapezoedrisch hemiedrisch $d < 2.65$	über 800° ⇌	β-Tridymit hexagonal

bei Gegenwart von Mineralisatoren

α-Cristobalit pseudoregulär $d = 2.32—2.33$	ca. 225° ⇌	β-Cristobalit regulär	unter 1000° →	β-Cristobalit bei reiner Tmpwrkg. ca. 1600° Schmelzpkt. nach A. L. Day und seinen Mitarbeitern.[1]

α-Tridymit pseudohexagonal $d = 2.31—2.32$	ca. 130° ⇌	β-Tridymit hexagonal	ca. 1550° Schmelzpkt. n. P. D. Quensel[2] ca. 1575° Schmelzpkt. nach C. Doelter.[3]

In der Natur können α-Quarz, α-Cristobalit und α-Tridymit nebeneinander vorkommen. Die beiden letztgenannten Formen dürften sich dann im labilen Gleichgewicht befinden. Wegen des Auftretens solcher labiler Formen und wegen der häufig vorkommenden Überschreitungen der jeweiligen Zustandsfelder ist die Aufstellung eines vollständigen Zustandsdiagramms des Systems SiO_2 zurzeit nicht möglich. Die Beziehungen des Tridymits zum Cristobalit sind nicht geklärt. Die Bildung des Tridymits scheint an die Anwesenheit von Mineralisatoren gebunden zu sein. Rückbildungen des Quarzes aus Tridymit sind in der Natur beobachtet und auch im Laboratorium bewirkt worden.

[1] A. L. Day u. seine Mitarbeiter, *Tscherm. Min. Petr. Mittlg.* **26** (1907), 178.

[2] P. D. Quensel, *Centrlbl. f. Min.* **1906**, 657.

[3] C. Doelter, *Physikal. Chem. Min.* **1905**, 100.

Neben diesen Formen gibt es in der Natur noch faserige Varietäten der kristallisierten Kieselsäure bzw. kristalline Aggregrate, die oft unter dem Namen Chalcedon zusammengefaßt werden. Mineralogen haben nach optischen Eigenschaften verschiedene Arten wie Chalcedon, Quarzin, Lutecit und Lutecin unterschieden. Es ist jedoch auch schon öfters die Ansicht ausgesprochen worden, daß diese faserigen Varietäten nur durch ihre Struktur vom Quarz verschieden sind (F. Wallérant,[1] J. Beckenkamp,[2] R. Brauns,[3] H. Hein,[4] O. Mügge,[5] H. Schneiderhöhn[6].)

Auf die große Anzahl von Untersuchungen, die über Umwandlungen von SiO_2 bei höheren Temperaturen angestellt worden sind, kann hier nicht eingegangen werden. Die Untersuchungen wurden von verschiedenen Forschern mit verschiedenen Materialien und nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Manchmal widersprechen sich die Ansichten, so daß noch keineswegs Klarheit über dies in der festen Erdrinde am weitesten verbreitete Oxyd herrscht.

In den nachstehenden Untersuchungen haben wir uns darauf beschränkt, die reine Temperaturwirkung bei Abwesenheit von Mineralisatoren auf die verschiedenen SiO_2-Materialien zu studieren. Da es zurzeit nicht möglich scheint, den Tridymit auf diese Weise zu erhalten, so fällt er außerhalb des Bereichs dieser Untersuchung.

I. Ausgangsmaterialien.

Wenn man die vorhandenen Angaben der Literatur vergleicht, so wird man meist vergeblich nach einer näheren Bezeichnung des verwandten Quarzes suchen. Folgendes Beispiel sei angeführt. G. Rose[7] hatte Tridymit erhalten, indem er feines Quarzpulver von der Dichte 2.65 der Hitze des Porzellanofens aussetzte, wobei der Quarz nach seinen Angaben in eine Modifikation von der Dichte 2.32 überging, die sich mikroskopisch als Tridymit[8] erkennen ließ.

[1] F. Wallérant, *Bull. soc. min. de France* **20** (1897), 52.

[2] J. Beckenkamp, *Zeitschr. f. Kristallogr.* **34** (1901), 582.

[3] R. Brauns, *N. Jahrb. f. Min.* **21** (1906), 447—468; *Zentralbl. f. Min.* **1911**, Nr. 15.

[4] H. Hein, *N. Jahrb. f. Min.* **25** (1908), 182—231.

[5] O. Mügge, *Centrlbl. f. Min.* **1911**, Nr. 7.

[6] H. Schneiderhöhn, *N. Jahrb. f. Min.* **2** (1912), 1—32.

[7] G. Rose, Sitz.-Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissenschaft. Berlin 1869.

[8] Da keine Mineralisatoren zugegen waren, dürfte es Cristobalit gewesen sein.

Seine Versuche wurden in neuerer Zeit von A. L. Day[1] bestätigt, der ebenfalls Cristobalit erhielt, wenn er feingepulverten Quarz einige Tage auf 1200° erhitzte. R. Schwarz[2] gelang es nicht, auf diese Weise Cristobalit zu erhalten. Auch wir konnten beobachten, daß das Pulver eines bestimmten Quarzes nach viermaligem Erhitzen im Porzellanofen (= ca. 24 Stunden über 1400°) im spezifischen Gewicht nur wenig abgenommen hatte, während ein anderes gleich reines Quarzpulver bereits nach ein- bis zweimaligem Erhitzen fast vollständig in Cristobalit umgewandelt war. Die nähere Untersuchung zeigte, daß das erste Pulver von einem einfachen Quarzkristall, das andere von einem stark verzwillingten Quarz stammte.

Als Quarz verwandten wir einen größeren einheitlichen Kristall von St. Gotthard, verzwillingte Quarze aus Pegmatitgängen in Saetersdalen (Norwegen) und stark verzwillingten pseudomorphen Quarz aus Gängen im Taunus.[3] Die Reinheit dieser Quarze betrug nach unseren Analysen 99.8—99.9% SiO_2. Als faserige kristallisierte Form der Kieselsäure verwandten wir Chalcedon und Quarzin aus Minas Geraes (Brasilien). Der Glühverlust der benutzten Probe betrug 1%, der Kieselsäuregehalt der wasserfreien Substanz 99.8 bis 99.86%. Da natürlicher Cristobalit nur sehr selten in der Natur vorkommt, benutzten wir künstlichen, der durch Entglasen von Quarzglaspulver im Porzellanofen gewonnen war (99,9% SiO_2). Ferner wurden noch sechs verschiedene Quarzgläser[4] mit 0.1—1% Verunreinigungen bzw. fremden Beimengungen und amorphe Kieselsäure von Kahlbaum mit 99.3% SiO_2 untersucht.

II. Untersuchungsmethoden.

Die genannten Ausgangsmaterialien wurden teils in 1—3 ccm großen Stücken, die infolge Zerspringens beim wiederholten Erhitzen stets kleiner wurden, teils in Pulvern, die im Achatmörser feinst gepulvert waren, verwandt. Nach dem Erhitzen wurde das spezifische Gewicht bestimmt. Da die spezifischen Gewichte von Quarz (2,65), Cristobalit (2.33) und Quarzglas (2.21) verschieden sind, so kann bereits daraus die Richtung der jeweiligen Umwandlung erkannt werden.

---

[1] A. L. Day u. Mitarbeiter, c. l. S. 184.

[2] R. Schwarz, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 422.

[3] Dieses infolge eines falschen Gutachtens als „Geyserit" bezeichnete Material wurde kürzlich von H. Schneiderhöhn l. c. eingehend optisch untersucht.

[4] Vgl. darüber R. Rieke u. K. Endell, *Archiv f. d. physikal. Chemie des Glases u. d. keramischen Massen.* Dez. 1912.

Als Öfen dienten bis 800° Nickeldrahtwiderstandsöfen, bis 1350° ein Platinfolieofen von Heraeus, beide mit rein oxydierender Atmosphäre. Für Temperaturen von 1400—1600° erwiesen sich die elektrischen Kohlegrieswiderstandsöfen nach Simonis-Rieke[1] als sehr brauchbar. Wegen der in diesen Öfen herrschenden schwach reduzierenden Atmosphäre waren die Thermoelemente durch verschiedene Rohre aus glasierter Marquardtscher Masse geschützt.

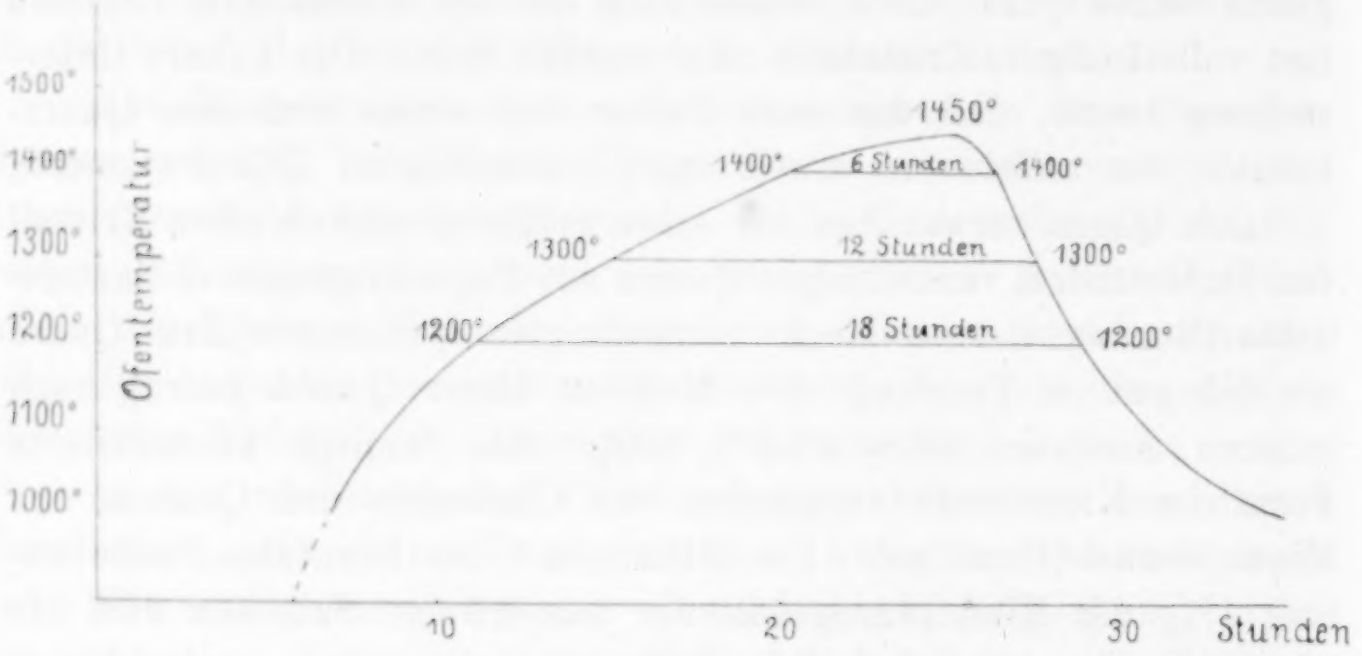


Fig. 1.

Temperatur-Zeitkurve eines Porzellanofenbrandes.

Die Temperaturen wurden mittels Platin-Platinrhodium-Thermoelementen unter Anbringung der dabei üblichen Korrekturen gemessen und innerhalb der jeweils gewünschten Zeiträume konstant gehalten. Die Temperaturschwankungen betrugen bis 1300° $\pm$ 5°, von 1300—1500° $\pm$ 10°, bei 1600° $\pm$ 20°. Da die Proben in diesen Öfen höchstens zwei Stunden hintereinander erhitzt werden konnten, die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit aber selbst bei 1300° bis 1400° noch recht langsam vor sich geht, so wurden die meisten Proben auch zu wiederholten Malen der Hitzeeinwirkung des Porzellanofens ausgesetzt.

In der Literatur[2] finden sich zum Teil falsche Angaben über die Temperaturen, die im Porzellanofen erreicht werden. Aus diesem Grunde und weil später die Einwirkung von Temperatur und Zeit

[1] M. Simonis u. R. Rieke, *Zeitschr. angew. Chem.* **1906**, 1231—1233.

[2] Nach H. Wichelhaus, Vorlesungen über chemische Technologie, 2. Aufl., (1906), 386, beträgt die Brenntemperatur des Porzellanofens etwa 1700°, nach Gmelin-Kraut (Handb. d. anorgan. Chemie, 67. Lieferung, Bd. III, Abt. 1, S. 136, 1908) sogar etwa 2000°, während in Wirklichkeit nur etwa 1450° erreicht wird.

auf die Umwandlungen in Porzellanofenbränden dargestellt werden wird, sei hier eine typische Temperatur-Zeit-Kurve eines Porzellanofenbrandes wiedergegeben, die mittels selbstregistrierendem Platin-Platinrhodium-Thermoelement in den Öfen der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin aufgenommen wurde. Die Temperatur befindet sich also ca. 18 Stunden über 1200°, davon ca. 12 Stunden über 1300° und davon ca. 5—6 Stunden über 1400°. Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur von rund 1450° fällt die Temperatur sehr rasch. Die Temperaturen unterhalb 1000° sind in der Figur fortgelassen, da sie für die Umwandlungen der Kieselsäure kaum in Betracht kommen.

Für die Temperaturen oberhalb 1600° konnten wir den Iridiumofen der Physikalich-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg benutzen.

Nach dem plötzlichen Herausnehmen der Pulver aus den Öfen (mit Ausnahme des Porzellanofens) wurde das spezifische Gewicht pyknometrisch bestimmt. Die Schwebemethode konnte nicht angewandt werden, da es sich um Pulver mit verschieden schweren Teilchen handelte und es gerade darauf ankam, das Bausch-Spezifische Gewicht zu kennen. Beträgt z. B. das spezifische Gewicht des rohen Quarzglases 2.21 und das des Cristobalits 2.33, so kann aus jedem dazwischen liegenden Wert berechnet werden, wieviel Cristobalit sich aus Quarzglas gebildet hat. Wenn die feinen Pulver vor dem Einfüllen in die Pyknometer gut ausgekocht werden, so werden die außen anhaftenden Luftblasen fast ganz entfernt. Vorversuche, bei denen rohes Quarzglas in Stücken nach der Schwebemethode und Quarzglaspulver pyknometrisch bestimmt wurden, zeigten Unterschiede von $\pm$ 0.002. Obwohl die spezifischen Gewichte möglichst sorgfältig in kleinen Pyknometern bestimmt wurden, so kamen bei Kontrollbestimmungen doch Fehler bis zu $\pm$ 0.0025 vor, was z. B. bei der Umwandlung von Quarzglas in Cristobalit bereits einen Fehler von $\pm$ 2.5 % bedeutet.

Erheblicher kann schon der Einfluß der Korngröße auf die Umwandlung sein, wie wir früher am Spodumen zeigen konnten.[1] Dem glaubten wir dadurch vorbeugen zu können, daß wir bei Pulvern überhaupt nur sehr feine Körner verwandten, die sich wohl bei den verhältnismäßig langen Erhitzungszeiten annähernd gleichmäßig verhalten haben. Bei der nachstehend gegebenen Figur

[1] K. Endell u. R. Rieke, *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 37—41.

kommt es auch mehr auf die Richtung der Kurven an als auf die absolut genauen Zahlenwerte der spezifischen Gewichte.

Bei der Umwandlung des Quarzes in Cristobalit, kann aus dem Wert des spezifischen Gewichts nicht direkt auf die gebildete Menge in Prozenten geschlossen werden. Bereits bei der $\alpha \rightleftharpoons \beta$-Umwandlung bei 575° wird der Quarz von feinen Sprüngen durchsetzt, die bei wiederholtem Erhitzen zunehmen. Die Umwandlung in Cristobalit, die mit einer Volumzunahme von rund 14 % verbunden ist, begünstigt von neuem die Zertrümmerung. Schließlich sind die Endprodukte so stark mit mikroskopisch feinen Sprüngen durchsetzt, die auch noch die feinsten Pulverkörner erfüllen, so daß das spezifische Gewicht zu niedrig ausfällt. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei der faserigen Form, dem Chalcedon, der bereits im rohen Zustand eine von feinsten Poren durchsetzte Struktur zu besitzen scheint.

Diese sehr feinen Sprünge wirken auch auf die mikroskopische Untersuchung störend ein. Infolge der an den Grenzflächen auftretenden Totalreflexion erscheinen die bei ca. 1450° gebrannten Quarze und Chalcedone so gut wie optisch-isotrop und wurden auch schon wiederholt dafür gehalten.[1] Bei sehr genauer Prüfung kann jedoch an günstigen Körnern am Rand die schwache Anisotropie wahrgenommen werden. Zugleich mit der körperlichen Dichte ändert sich auch die optische, so daß die Bestimmung des Brechungsindex zur Diagnostizierung der Endprodukte herangezogen werden kann. Nicht umgewandelter Quarz ($n = 1.54$) ist leicht neben Cristobalit ($n = 1{,}485$) zu erkennen. Die Stärke der Doppelbrechung konnte wegen der Feinheit der Umwandlungsprodukte nur geschätzt, nicht gemessen werden. Infolge der starken Verzwilligung des Cristobalits konnten auch keine kristallographischen Bestimmungen ausgeführt werden. Da der Cristobalit bei 225—230° optisch-isotrop, regulär wird, so kann im Erhitzungsmikroskop diese Umwandlung beobachtet werden, wozu sich besonders die aus Quarzglas oder Quarz bei 1600° entstehenden Cristobalite eignen.

Diese sonst so bequeme optische Untersuchungsmethode versagt bei den aus Quarz bei ca. 1450° gebildeten Cristobaliten, die so mit feinen Sprüngen durchsetzt sind, daß sie in der Luft fast optisch-

[1] H. le Chatelier, *Compt. rend.* 15. Juli 1890. — M. Herschkowitsch, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 412. — I. P. Holmquist, Geol. förening. Förhandl. April 1911. — K. Endell, *Stahl u. Eisen* **1912**, 392—397.

isotrop erscheinen. Es wurde daher auch versucht, die Wärmetönung bei der Zustandsänderung zu bestimmen, die trotz ihrer Kleinheit mittels Eisen-Konstantan-Thermoelementen wahrgenommen werden konnte.

Mehr Erfolg hatte die Verwendung einfacher Quecksilberdilatometer mit elektrischer Widerstandsheizung, mit denen die Volumveränderung bei der Umwandlung ermittelt werden konnte. Da diese, wie wir fanden, beim Cristobalit bei ca. 230° recht erheblich ist, so gestattet die dilatometrische Untersuchung den sichersten Nachweis des Cristobalits und ermöglicht eine einwandsfreie Unterscheidung von Tridymit, dessen spezifisches Gewicht, Brechungsindex sowie Löslichkeit in Natronlauge und Flußsäure[1] fast die gleichen sind.

III. Experimentelle Untersuchungen in dem Temperaturbereich von 900—1700°.

Die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit ist außer von der Höhe der Temperatur und der Korngröße auch von der Erhitzungsdauer abhängig. Eine Mindesttemperatur, bei der Quarz durch reine Temperaturwirkung in Cristobalit übergeht, kann wegen der Trägheit der Umwandlung kaum angegeben werden. P. D. Quensel,[2] A. L. Day und seine Mitarbeiter[3] sowie A. Brun[4] haben unter Zuhilfenahme von Flußmitteln wie Lithium-Kalium-Chlorid und Natriumwolframat nachgewiesen, daß aus amorpher Kieselsäure bis etwa 750° stets Quarz, oberhalb 850° stets Tridymit entsteht. Als Umwandlungstemperatur des Quarzes in Tridymit wurde ca. 800° angenommen. Als später das aus Quarz bei 1500° erhaltene Umwandlungsprodukt von A. Lacroix als Cristobalit identifiziert wurde, ersetzten die Amerikaner in ihren Diagrammen stets Tridymit durch Cristobalit. Nach noch nicht abgeschlossenen eigenen Versuchen und zahlreichen Literaturangaben scheint es jedoch zweifelhaft, ob bei Gegenwart von CaO und Al_2O_3 oberhalb 800° wirklich stets nur Cristobalit entsteht. Die schönen Tridymitzwillinge, die in den Quarzziegeln vorkommen, sprechen eher dagegen. Diese Quarzziegel, die aus Quarziten mit 2% Kalkmilch hergestellt werden, enthalten

[1] R. Schwarz, l. c.
[2] P. D. Quensel, l. c.
[3] A. L. Day und Mitarbeiter, l. c.
[4] A. Brun, *Archiv sciences phys. et nat.* Genf. Juni 1908.

ca. 95 % SiO_2, 2—3 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und 2 % CaO. In gleicher Weise bilden sich aus ähnlich zusammengesetzten Quarziten nach mehrmaligem Erhitzen im Porzellanofen keilförmige Tridymitzwillinge. Eine dilatometrische Prüfung eines fast vollständig aus Tridymiten bestehenden Quarzziegels zeigte keinen Effekt bei 230°, so daß eine Verwechslung mit Cristobalit nicht anzunehmen ist. Auch im Erhitzungsmikroskop bleiben diese Tridymite bis weit oberhalb 300° doppeltbrechend. Bei sehr hoher Temperatur ($T > 1500°$) scheint allerdings Cristobalit auch in Gegenwart einiger Prozent Fe_2O_3, Al_2O_3 und CaO aufzutreten, was aus den angeschmolzenen und völlig in Cristobalit umgewandelten Quarzziegeln zu schließen ist.[1]

Mineralisatoren wirken beschleunigend auf die Umwandlung ein. So gelingt es z. B. nicht, durch reine Temperaturwirkung amorphe Kieselsäure in Quarz umzuwandeln. Wir wählten daher 900° als niedrigste Temperatur für unsere Dauerversuche. Die mit den verschiedenen Materialien in dem Temperaturbereich von 1450—1700° erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

(Siehe Tabelle 1, S. 247.)

Umwandlungsgeschwindigkeit verschiedener SiO_2-Formen bei Porzellanofenhitze. (Maximal 1450° C.)

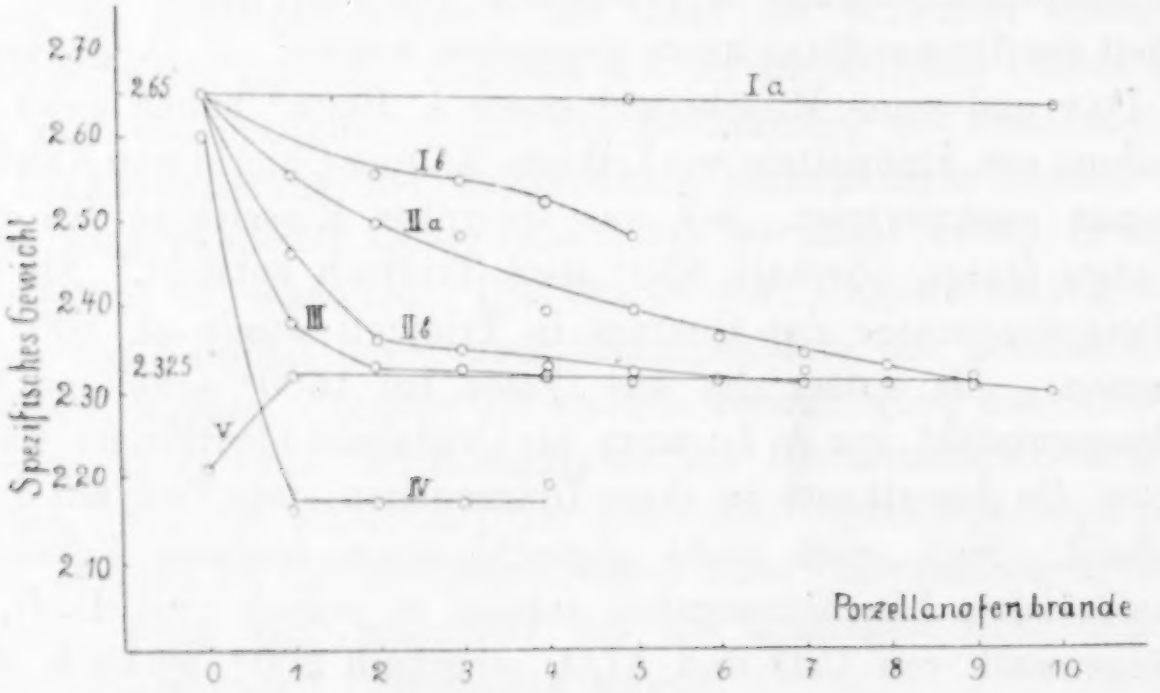


Fig. 2.

I a. Bergkristall (St. Gotthard) einfacher Kristall in Stücken. — I b. Derselbe fein gepulvert. — II a. Pseudomorpher Gangquarz (Taunus) verzwillingt; in Stücken. — II b. Derselbe fein gepulvert. — III. Pegmatitquarz (Norwegen) verzwillingt, in Stücken. — IV. Chalcedon (Brasilien) in Stücken. — V. Kieselsäurehydrat und Quarzglas.

[1] K. Endell, l. c.

Tabelle 1.

Abnahme der spezifischen Gewichte der verschiedenen SiO_2-Materialien nach vorherigem Erhitzen auf 1450—1700°.

Nr. d. Kurven i. Diagramm Fig. 2	SiO_2-Material	Spezifische Gewichte nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur pyknometrisch bestimmt												
		roh	nach x maligem Erhitzen im Porzellanofen bis zu ca. 1450°										nach 4 stünd. Erhitzen auf 1500°	nach 2 stünd. Erhitzen auf 1600°	nach 10′ langem Erhitzen auf 1700°
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
I a	Bergkristall (St. Gotthard) einfach. Kristall i. Stücken	2.65					2.64					2.63			
I b	do. feines Pulver	—	2.568	2.553	2.547	2.519	2.475						2.378		
III	Pegmatitquarz (Norwegen) verzwillingt in Stücken	2.65	2.383	2.33	2.325	2.331	2.32	2.31	2.322	2.327					
—	do. feines Pulver	—	2.374	2.34	2.34	—	2.333							2.28	
II a	pseudomorpher Gangquarz (Taunus) verzwillingt in Stücken	2.651	2.555	2.492	2.478	2.391	2.394	2.366	2.344	2.321	2.316	2.313			
II b	do. feines Pulver	—	2.456	2.361	2.349	2.333	2.317	2.306	2.307						
IV	Chalcedon (Brasilien) in Stücken	2.60	2.16	2.17	2.17	2.19								2.18	2.21
V	amorphe Kieselsäure („Kahlbaum“)	—	2.322	2.319	2.312	2.316	2.317								
V	Quarzglas (Heraeus)	2.21	2.327	2.328	2.33								nach $1^h = 2.27$ „ $2^h = 2.33$	nach $\frac{1}{2}^h = 2.28$ „ $1^h = 2.32$	
	Cristobalit hergestellt aus Quarzglas	2.33	2.328											2.326	2.21

Ein Teil der Tabelle, die Wirkung wiederholter Porzellanofenbrände auf die Umwandlung, ist in Fig. 2 dargestellt.

Für die Versuche bei den niedrigeren Temperaturen wurden nur die Formen verwandt, die sich bei Porzellanofenhitze bereits nach dem ersten Brand fast vollkommen umgewandelt hatten: Quarzglas, faserige Kieselsäure (Chalcedon) und verzwillingter Pegmatitquarz in Pulverform. Im allgemeinen konnten wir die Versuche von A. L. Day und seinen Mitarbeitern[1] bestätigen, daß bei längerer Erhitzung auf Temperaturen oberhalb 1000° die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit beginnt. Eine 48stündige Erhitzung des Chalcedon- bzw. Pegmatitquarzpulvers auf nur 900° bewirkte in beiden Fällen eine geringe Abnahme des spezifischen Gewichts, die allerdings in die Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode fiel. Daraus könnte man eventuell auch auf eine Umwandlung des Quarzes in Cristobalit bereits unterhalb 1000° schließen. Freilich brachte nach A. L. Day eine einen Monat dauernde Einwirkung von 900° auf feinsten Kieselniederschlag keine Änderung hervor. Auch wir konnten beim Quarzglas keine Veränderung feststellen. Andererseits scheint die Abnahme des spezifischen Gewichts des Quarzes auf beginnende Umwandlung hinzudeuten. G. Tammann[2] hat folgende wahrscheinliche Regel aufgestellt, die man vielleicht hier zur Erklärung heranziehen könnte. „Wenn die instabile Form das größere Volumen und die kleinere Schmelzwärme hat, so tritt Stabilitätswechsel für die beiden Formen wahrscheinlicherweise nicht ein, derselbe ist aber zu erwarten, wenn für die Volumina und die Schmelzwärmen die umgekehrte Größenbeziehung besteht.“ Da nun Quarzglas bzw. Kieselniederschlag als amorphe Körper keine Schmelzwärme und zugleich ein größeres Volumen als Cristobalit besitzen, so wandeln sie sich bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb der Umwandlungstemperatur liegen, nicht in diesen um, Quarz dagegen erfährt beim Übergang in Cristobalit eine Volumzunahme von ca. 14 %, was nach der Tammannschen Regel den Eintritt der Umwandlung begünstigt.

Obwohl es wegen der geringen Menge des bei 1000° umgewandelten Quarzes nicht möglich ist, Cristobalit eindeutig zu identifizieren, so möchten wir doch im Hinblick auf die bei höheren

[1] A. L. Day und Mitarbeiter, l. c. S. 181.

[2] G. Tammann, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math. phys. Klasse 1911, 30. Juli.

Temperaturen erfolgende Bildung auch bereits bei 1000° beginnende Umwandlung des Quarzes in Cristobalit annehmen. Es scheint sich Quarz bereits sogar unterhalb 1000° bei genügend langer Hitzeeinwirkung in Cristobalit umzuwandeln, und zwar ohne Mitwirkung von Mineralisatoren.

Je mehr die Umwandlungstemperatur überschritten wird, um so rascher bildet sich Cristobalit, infolge der abnehmenden Stabilität des Quarzes bzw. der amorphen Kieselsäure. Dies läßt sich am besten bei der Bildung des Cristobalits aus Quarzglas verfolgen. Die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Cristobalits nimmt von 1300° an bis zu ca. 1600° sehr rasch zu. Innerhalb des Temperaturbereiches von 1200—1600° scheint diese Bildung des Cristobalits aus Quarzglas eine lineare Funktion der Erhitzungsdauer zu sein.[1]

Was sich beim Quarzglas so gut verfolgen läßt, trifft auch bei der Cristobalitbildung aus Quarz zu. Die Temperatur des Porzellanofens (maximal 1450°) ist insofern sehr günstig für die Umwandlungen, als sie die Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien deutlich hervortreten läßt. Bei höheren Temperaturen würden diese verwischt werden. Aus Fig. 2 läßt sich folgendes ersehen.

Während der einfache Bergkristall in Stücken (Kurve Ia) selbst nach zehnmaligem Erhitzen bis auf 1450° nur sehr wenig abgenommen hat, erreichen die verzwillingten Formen meist bereits nach wenigen Bränden das spezifische Gewicht des Cristobalits. Chalcedon, dessen spezifisches Gewicht im rohen Zustand 2.60 betrug, nimmt bereits nach einmaligem Brennen bis zu 2.16 ab. Fast der gleiche Wert wurde bereits früher an gebranntem Chalcedon von H. Le Chatelier[2] (2.16) und Elsner[3] (2.18) gefunden. Unter dem Mikroskrop ist die Sustanz jedoch nicht einheitlich. Sie besteht aus sehr kleinen klaren Teilchen von geringer Doppelbrechung und etwas größeren, meist wabigen Partien, deren zellige Struktur erst bei starker Vergrößerung sichtbar wird. Die Lichtbrechung beider Teilchen beträgt 1.48 bis 1.49. Dilatometrisch tritt ein starker Effekt zwischen 220° bis 240° auf, der an dem gleichen Material bereits früher von H. Le Chatelier[2] gefunden worden war. Obwohl also das spezifische Gewicht des gebrannten Chalcedons erheblich geringer ist als das des Cristo-

[1] Ausführlicher hierüber vgl. K. Endell und R. Rieke, *Tscherm. Min. Petr. Mittlg.* **1912**, Dez.

[2] H. Le Chatelier, l. c.

[3] Elsner, *Journ. prakt. Chem.* **99** (1866), 263.

balits (2.33), dürfte es sich doch wohl um diesen handeln. Dafür spricht auch die gleiche Schmelztemperatur des bei 1450° gebrannten Chalcedons und des Cristobalits (siehe S. 251—252). Die sehr feine poröse Struktur macht die pyknometrische Bestimmung fehlerhaft und läßt das spezifische Gewicht zu niedrig finden.

Der wiederholt erhitzte Pegmatitquarz aus Norwegen hat zwar anscheinend ein ziemlich konstantes spezifisches Gewicht, das gut auf das des Cristobalits stimmt. Unter dem Mikroskop ist das Material jedoch nicht einheitlich. Es finden sich kleine Körnchen von noch nicht umgewandeltem Quarz, schwach doppeltbrechende Teilchen, die ihrer Lichtbrechung nach für Cristobalit gehalten werden können, und große mit feinsten Sprüngen durchsetzte Massen, die infolge ihrer Poren fast isotrop aussehen. Diese drei verschieden schweren Teile, von denen die ersten schwerer, die letzten wegen der mit Luft erfüllten Porenstruktur leichter als Cristobalit sind, ergeben zusammen Werte von 2.31—2.33. Den sicheren Nachweis, daß es sich bei der fast isotrop erscheinenden Masse wirklich um Cristobalit handelt, bringt auch in diesem Falle erst die dilatometrische Prüfung, die den bekannten starken Effekt bei ca. 230° zeigt. Erhitzt man diese viermal im Porzellanofen gebrannten Quarze zwei Stunden auf 1600°, so werden auch die noch fehlenden Quarzteilchen umgewandelt. Die Masse ist jetzt fast einheitlich und das spezifische Gewicht dementsprechend noch weiter auf 2,28 gesunken.

Völlig analog verhalten sich auch die Umwandlungsprodukte des pseudomorphen Gangquarzes aus dem Taunus. Die größeren Stücke zerspringen infolge der in ihnen herrschenden Spannungen bereits nach dem ersten Brand in kleinere. Auf Spannungen führt auch H. Schneiderhöhn[1] die optische Zweiachsigkeit der diese Quarze aufbauenden Lamellen zurück.

Amorphes Kieselsäurehydrat und Quarzglas in Pulverform werden bereits durch einmaliges Erhitzen auf 1450° quantitativ in Cristobalit umgewandelt.

Aus sämtlichen Materialien entsteht somit bei längerer Temperatureinwirkung und Abwesenheit von Mineralisatoren Cristobalit. Es wurde bereits bemerkt, daß dieser am sichersten durch die ziemlich starke Volumveränderung bei seiner Zustandsänderung bei ca. 230° identifiziert wurde. Diese

[1] H. Schneiderhöhn, l. c. S. 29.

beträgt, wie wir feststellen konnten,[1] mehrere Prozent (wahrscheinlich nahezu 5 %) und läßt sich am einfachsten und klarsten in folgender Weise demonstrieren. Ein möglichst klares Stück Quarzglas wird 1—2 Stunden auf ca. 1500° erhitzt und dann plötzlich aus dem Ofen genommen. Obwohl sich bei Temperaturen von 1500° innerhalb 1—2 Stunden bereits ganz erhebliche Mengen Cristobalit bilden, so ist das Glas doch vollkommen klar und durchsichtig. Bei Temperaturen unterhalb dunkelster Rotglut ca. 300—400° wird es allmählich von etwa $^1/_2$ cm langen feinen Sprüngen durchsetzt und bei 229—227° plötzlich von den Ecken aus milchig und undurchsichtig. Diese Erscheinung wird von dem Auftreten unzähliger feiner Risse begleitet.[2] Diese Übereinstimmung mit der Umwandlungstemperatur des Cristobalits bei ca. 230° zeigt deutlich, daß man es hier nicht mit einer erst sehr spät aufgehobenen Unterkühlung, sondern mit der Umwandlung des bei 1500° gebildeten β-Cristobalits zu tun hat. Es liegt hier also der merkwürdige Fall vor, daß die bei höherer Temperatur stabile Form eines Stoffes und das daraus hergestellte Glas praktisch die gleiche körperliche und optische Dichte besitzen. Analoges wurde auch am Spodumen beobachtet.[3]

Das aus Pegmatitquarz, Chalcedon und Quarzglas bei ca. 1450° hergestellte Cristobalitpulver bleibt nach zweistündigem Erhitzen auf 1600° fast ganz locker und ist nach dem Abkühlen in seinen sämtlichen Eigenschaften unverändert. Nach den Angaben von A. L. Day und R. B. Sosman[4] liegt nun der Schmelzpunkt des Cristobalits bei ca. 1600°. Da in unseren Öfen keine höhere Temperatur als 1600° genau gemessen werden konnte, wurde in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg zusammen mit F. Hoffmann die Schmelztemperatur des Cristobalits neu bestimmt.

Als Ofen diente der Iridium-Widerstandsofen von Heräus, der mit Stickstoffspülung benutzt wurde. Die Temperatur wurde mit

[1] K. Endell und R. Rieke, *Tscherm. Min. Petr. Mittlg.* Dez. 1912.

[2] Da die schädlichen Folgen der Entglasung des Quarzglases bei höheren Temperaturen erst durch die Zustandsänderung des aus ihm entstandenen Cristobalits verursacht werden, so ist es möglich, die Lebensdauer von Quarzglasgegenständen bei höheren Temperaturen ganz erheblich zu verlängern, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß sie niemals unter 300—400° abgekühlt werden.

[3] K. Endell u. R. Rieke, *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 33—47. — E. Dittler und R. Balló, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 39—69.

[4] A. L. Day u. R. B. Sosman, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 1—10.

einem Iridium-Iridiumruthenium-Thermoelement gemessen, das nach der Drahtmethode durch die drei Schmelzpunkte des Goldes, Palladiums und Platins geeicht war. Als Temperaturen wurden dafür die Werte von A. L. Day und R. B. Sosman[1] (1063°, 1549° und 1755°) angenommen, während die Zwischentemperaturen nach einer quadratischen Formel für die Abhängigkeit der Thermokraft des Elements von der Temperatur interpoliert wurden.

Die Cristobalitproben befanden sich zwischen zwei Platindeckeln unmittelbar unterhalb der Lötstelle des Thermoelements. Um beurteilen zu können, welche Temperaturdifferenzen zwischen der Stelle, wo sich der Cristobalit befand, und der Lötstelle des Thermoelements herrschten, wurde auch die Thermokraft bestimmt, die das Element zeigte, wenn sich der durchschmelzende Palladiumdraht zwischen den Platindeckeln an Stelle des Cristobalits befand. Es ergab sich, daß dort die Temperatur um 5—10° höher als an der Lötstelle des Thermoelements war. Die Cristobalitproben wurden je 10 Minuten auf etwa 1650°, 1675° und 1700° erhitzt und dann nach plötzlichem Abkühlen untersucht.

Die auf 1650° erhitzten Pulver waren noch ziemlich locker und mikroskopisch unverändert, während sie bei 1700° zu einem völlig klaren Glas geschmolzen waren. Bei 1675° war der Cristobalit vom Rand des Platindeckels aus zu etwa einem Drittel geschmolzen, in der Mitte aber noch unverändert. 1675° liegt also sehr nahe bei der Schmelztemperatur. Unter Anbringung aller Korrekturen dürfte die Schmelztemperatur des β-Cristobalits bei 1685° anzusetzen sein, wobei die Fehler der Temperaturmessung ± 10 nicht überschreiten.

Folgerungen.[2]

Die vorstehenden Untersuchungen haben ergeben, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit einfacher, verzwillingter und faseriger Quarze bei ca. 1450° mit zunehmender Oberfläche wächst. Sie ist daher bei der fasserigen Form am größten. Die Tatsache, daß verzwillingte Quarze sich schneller umwandeln als einfache Kristalle,

---

[1] A. L. Day u. R. B. Sosman, l. c.

[2] In dieser Arbeit werden nur die mineralogischen bzw. physikalisch-chemischen Folgerungen aus vorstehenden Untersuchungen diskutiert, an anderer Stelle (Arch. f. d. physikal. Chem. d. Glases u. d. keramischen Massen 1913) wird auf die keramische Bedeutung dieser Versuche eingegangen.

dürfte dafür sprechen, daß bei den Zwillingen die freie wirksame Oberfläche größer ist als bei einem gleichgroßen einfachen Kristall. Theoretisch hat P. Pawlow[1] nachzuweisen gesucht, daß die freie Energie von Zwillingen, die eine Funktion der freien Oberfläche ist, größer ist als die eines einfachen Kristalls von gleicher Masse. Aus seinen Beobachtungen bei der Ätzung von Zwillingsgrenzen glaubt auch O. Mügge[2] schließen zu dürfen, daß sich die Grenzflächen von Zwillingsverwachsungen ähnlich wie freie Oberfläche verhalten.

Allgemein tritt nach O. Mügge[3] Zwillingsbildung um so eher ein, je kürzer der Zeitraum der Kristallisation ist. Für die Quarzbildung in den Pegmatitgängen Norwegens und in den pseudomorphen Quarzgängen im Taunus darf man wohl eine verhältnismäßig rasche Kristallisation annehmen. Das gleiche dürfte für alpine Gang- und Bandquarze zutreffen. Die Untersuchungen von F. E. Wright und E. S. Larsen[4] ergaben, daß die Quarze aus Graniten und Granitpegmatiten in der Regel in komplizierter Weise verzwillingt sind. 30 Plättchen aus Schriftgranit von Clar Creek, (Kalifornien), nach der Basis erwiesen sich fast sämtlich verzwillingt nach $\{10\bar{1}0\}$ (O. Mügge).[5] Der eine von uns (K. E.) hatte Gelegenheit, eine größere Anzahl von Gang- und Bandquarzen aus dem Zillertal (Tirol) zu sammeln. Die Quarze waren sehr wenig ausgebildet, häufig verzwillingt und zeigten bereits nach einmaligem Erhitzen im Porzellanofen bis zu ca. 1450° eine recht erhebliche Abnahme des spezifischen Gewichts. Möglicherweise beschleunigen auch die in diesen Quarzen zahlreich vorhandenen Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse die Umwandlung.

Nach S. Calderon[6] sind die Quarze zahlreicher Gänge sehr unvollkommen kristallisiert und stellen gewissermaßen den Übergang zwischen dem einheitlichen Quarz und einem Zustand „undeutlicher Individualisierung“ dar. Vermutlich haben sich diese Gänge rasch aus übersättigter Lösung gebildet. Erst nach Aufhebung der Über-

[1] P. Pawlow, *Z. phys. Chem.* **72** (1910), 385.

[2] O. Mügge, Verhandl. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Münster 1912, Abt. f. Mineralogie, Diskussion nach Vortrag von K. Endell und persönliche Mitteilung.

[3] O. Mügge, Fortschritte d. Mineral. Jena 1910, S. 65.

[4] F. E. Wright u. E. S. Larsen, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 367.

[5] O. Mügge, *Centrlbl. f. Min.* **1907**, 195.

[6] S. Calderon, Boll. R. Soc. esp. Hist. nat. Nov. 1908, ref. *Z. f. Kristallogr.* **1911**, 300/1.

sättigung kann die langsame Kristallisation das beständigste System, den einfachen Kristall, entstehen lassen.[1] So kann man in alpinen Klüften oder in den bekannten Melaphyrdrusen von Idar, Theis oder Brasilien beobachten, daß die einfachen Kristalle bisweilen auf einer verschieden starken, nur wenig individualisierten Quarzschicht aufsitzen. Die verhältnismäßige Seltenheit schöner einfacher Quarzkristalle in Drusen oder Klüften gegenüber den derben, wenig individualisierten oft verzwillingten Quarzen der Quarz-Bänder und -Gänge in den Alpen scheint dafür zu sprechen, daß dort die Kristallisation aus übersättigter Lösung überwiegt.

Zu dem gleichen Schluß gelangte auch J. Königsberger[2] auf Grund seiner Beobachtungen an Quarzbändern im Aarmassiv und durch Kristallalisationsversuche mit heißen Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumbichromat in länglichen Glasgefäßen, die ungefähr die Form von Mineralklüften hatten und in horizontaler Lage mit Wasser erkalteten. Die derbkristallinen Quarzmassen in Bändern dürften also aus übersättigter Lösung bei rascher Abkühlung entstehen, während die Bildung schöner Kristalle langsame Abkühlung und eine verdünnte Lösung mit großer Diffusionsgeschwindigkeit erfordert.

Die faserigen Formen der kristallisierten Kieselsäure, die sich infolge ihrer großen Oberfläche am schnellsten bei höheren Temperaturen in Cristobalit umwandeln, scheinen mit Quarz identisch zu sein, was auch ihre Zustandsänderung beweist, die von H. Le Chatelier[3] dilatometrisch bestimmt wurde. Die Aufstellung verschiedener Formen, wie Chalcedon, Quarzin, Lucetit und Lutecin nur auf Grund optischer Eigenschaften scheint nicht gerechtfertigt. Der Begriff der „Form“ (Phase) deckt sich, wie G. Tammann[4] ausführt, nicht mit dem Begriff der kristallographischen Kristallform. Als „Formen“ werden thermisch verschiedene Kristallformen bezeichnet, die sich betreffs ihres Volumens ihres Wärmeinhaltes und ihrer Gleichgewichtskurven voneinander unterscheiden. Solange nicht wenigstens einige dieser Daten einwandsfrei von den verschiedenen faserigen Kieselsäuren vorliegen, wird man wohl der

[1] Vgl. auch O. Niggli, *Kolloid-Zeitsch.* **1912**, 268—273.
[2] J. Königsberger, *N. Jahrb. f. Min.* **14** (1901), 104—106.
[3] H. Le Chatelier, *Compt. rend.* **1889**, 108, 1046.
[4] G. Tammann, l. c. S. 1—2.

Ansicht derjenigen Mineralogen beipflichten müssen, welche jene nur für Strukturvarietäten des Quarzes halten.

S. Calderon[1] vergleicht die Entwickelung der Kieselsäure vom amorphen bis zum holokristallinen Zustand mit der Entglasung einer amorphen Substanz und behauptet, die Silikate und der Schwefel böten die besten Beispiele von Kristalliten, die eine Mittelstellung zwischen Kolloid und Kristalloid einnehmen. Am Quarzglas haben G. Spezia[2] und A. Brun[3] die experimentellen Belege für diese Behauptung erbracht. Auch dem einen von uns (K. E.) gelang es, in einer mit einer Goldplatinlegierung ausgekleideten Bombe in Gegenwart von Wasser und etwas Ammoniumfluorid bei 300° durch achtstündige Einwirkung Quarzglas in eine faserige Masse umzuwandeln, die in ihren optischen Eigenschaften mit Quarz übereinstimmte. A. Brun erhielt bei vierzigstündiger Einwirkung von Alkalichloriddämpfen auf Quarzglas die gleichen Fasern. Bei längerer Dauer des Versuches vereinigten sich die Fasern zu größeren und bildeten bereits nach 3—4 Tagen „einen optisch homogenen Kristall von 3 mm Länge". Es kann kaum besser gezeigt werden, daß die faserige Form ein Durchgangsstadium zum Quarzkristall sein kann, der Übergang einer infolge ihrer großen Oberfläche instabilen Form in die stabile. J. Königsberger und W. Müller[4] haben durch Versuche in ihrer Druckbombe gezeigt, daß bei höherer SiO_2-Konzentration und damit verbundener rascher Ausfüllung durch Bodenkörperreaktion hauptsächlich Chalcedon als instabiles Produkt auftrat, während sich im Filterrohr aus verdünnter Lösung wohlentwickelte Quarzkristalle bildeten. Daß übrigens Chalcedon nicht direkt aus Lösung, sondern durch Umwandlung des Hydrogels entsteht, nimmt auch O. Mügge[5] an.

Ein einfacher Kristall von Quarz kann sehr lange auf Temperaturen von 1300—1400° erhitzt werden, ohne daß er sich in Cristobalit umwandelt. Derartige Überschreitungen der Stabilitätsgrenzen erschweren die Aufstellung eines Zustandsdiagramms. Es

---

[1] S. Calderon, l. c. vgl. auch H. Vogelsang, Die Kristalliten, Bonn 1875, S. 43 ff.

[2] G. Spezia, Atti Accad. Scienz. Torino 1903, 38.

[3] A. Brun, l. c.

[4] J. Königsberger u. W. J. Müller, *Centrlbl. f. Min.* 1906, S. 348.

[5] O. Mügge, *Centrlbl. f. Min.* 1911, S. 7.

scheint sogar möglich zu sein, den Bergkristall zu schmelzen, ohne daß er vorher in Cristobalit übergeht. Wenigstens gelang es uns wie auch bereits früher A. L. Day und seinen Mitarbeitern bei schneller Erhitzung, ein Stück Quarz als solches zu schmelzen. Die Probe enthielt nach dem Abkühlen nur unveränderten Quarz und Quarzglas.[1] Unter dem Mikroskop konnte kein Cristobalit gefunden werden. Auch O. Mügge[2] und A. Blackie[3] beobachteten Splitter von unverändertem Quarz und Quarzglas. Eine genaue Bestimmung des Quarzschmelzpunktes dürfte mit großen Schwierigkeiten verbunden sein. Nimmt man feines Quarzpulver, so wird es sich bei Temperaturen von 1500—1600° sehr schnell in Cristobalit umwandeln und man erhält den Cristobalitschmelzpunkt. Bei der Verwendung größerer Kristallbruchstücke wird man wohl stets eine zu hohe Temperatur finden, weil die Quarzprobe infolge ihrer geringen Wärmefähigkeit eine tiefere Temperatur besitzen wird als das Thermoelement.

Nach G. Tammann[4] liegt der Schmelzpunkt der instabilen Form bei kleinen Drucken immer unterhalb des Schmelzpunktes der stabilen und gibt die Reihenfolge der Schmelzpunkte die Reihenfolge der relativen Stabilitäten an. Da Quarz oberhalb 1000° instabil ist in bezug auf den stabilen Cristobalit, so müßte danach seine Schmelztemperatur unterhalb der des Cristobalits (= 1685°) liegen. Vergleicht man damit die Angaben in der Literatur für den Quarzschmelzpunkt, so findet man 1600° (C. Doelter),[5] <1650° (A. Lampen,[6]) 1685° (W. Hempel,[7]) <1700° (H. Heraeus,[8]) 1775° (Roberts Austen,[9]) 1780° (A. Brun[10]) usw. Da meist nähere Angaben über

[1] Da der Quarz bei der technischen Herstellung des Quarzglases von schwacher Rotglut möglichst schnell auf ca. 1800° erhitzt wird, so dürfte er meist als solcher schmelzen. Die Bezeichnung „Quarzglas" ist also in gewissem Sinne gerechtfertigt.

[2] O. Mügge, *N. Jahrb. f. Min.* **1907**, S. 196 u. *Centrlbl. f. Min.* **1908**, S. 37.

[3] A. Blackie, Transact. Faraday. Soc., Vol. 7, Nov. 1911, S. 161.

[4] G. Tammann, l. c. 5—6 und *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 67.

[5] C. Doelter, l. c.

[6] A. Lampen, *Journ. chem. Soc.* **28** (1906), 846—853.

[7] W. Hempel, *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 850.

[8] H. Heraeus, Intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903, ref. *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 43.

[9] Roberts Austen, *Phil. Mag.* **1899**.

[10] A. Brun, Arch. science phys. nat., Genf 1902.

den verwandten Quarz, Korngröße und Erhitzungsgeschwindigkeit fehlen, andererseits die Temperatur nach verschiedenen Methoden gemessen wurde, so erlauben die vorliegenden Daten keinen sicheren Schluß auf den Quarzschmelzpunkt.

Nach der neuen Theorie von A. Smits[1] bedeutet Allotropie Entmischung im festen Zustand. Bei den allotropen Stoffen besteht jede feste Phase im stabilen Zustand aus einem innerlichen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten. Ändert man die Temperatur so rapid, daß das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, so tritt der zusammengesetzte Charakter des Stoffes zutage, wobei dann der Endschmelzpunkt höher oder tiefer liegt, als der unäre stabile Schmelzpunkt liegen wird.

Auch diese Theorie, die am Schwefel, Phosphor und Quecksilberjodid experimentell geprüft wurde, verlangt für die polymorphen Formen Quarz und Cristobalit zwei voneinander verschiedene Schmelzpunkte. Wenn auch direkte Schmelzung des Quarzes kein ausreichender Beweis ist — es könnte sich möglicherweise intermediär Cristobalit gebildet haben —, so darf man doch wohl auf Grund der an anderen Stoffen gemachten Erfahrungen annehmen, daß Quarz einen eigenen Schmelzpunkt besitzt und dieser wegen der beiderseitigen Stabilitätsbeziehungen unterhalb dessen des Cristobalits (= 1685°) liegt.

G. Tammann[2] unterscheidet der Stabilität nach folgende vier Klassen von polymorphen Kristallen.

1. Die total und absolut stabilen Formen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie im ganzen Zustandsfeld, in dem sie überhaupt existenzfähig sind, absolut stabil sind.

2. Die partiell und absolut stabilen Formen. Jede Form hat ihr eigenes Zustandsfeld absoluter Stabilität, das aber nicht das ganze Gebiet ihrer Existenzfähigkeit umfaßt.

3. Die total instabilen Formen.

4. Die partiell instabilen Formen.

Versuchen wir mittels dieser Klassifikation Klarheit in die polymorphen Formen des kristallisierten Kieselsäureanhydrids zu bringen, so können wir sagen, daß α-Quarz und vielleicht auch α-Cristobalit zu den total und absolut stabilen Formen gehören.

---

[1] A. Smits, *Zeitschr. phys. Chem.* **74** (1911), 421—444 u. **77** (1911), 367—87.

[2] G. Tammann, l. c. S. 8.

β-Quarz besitzt von 575° bis ca. 800° ein Zustandsfeld absoluter Stabilität, ist aber bis 1400° und höher noch existenzfähig. Er dürfte also zur zweiten Klasse gehören. Wenn man berücksichtigt, daß Cristobalit unter 800° bei Zuhilfenahme von Mineralisatoren in Quarz umgewandelt werden kann, so scheint auch β-Cristobalit die Voraussetzungen der zweiten Klasse zu erfüllen. Von ca. 800 bis 1685° ist er absolut stabil, von ca. 800—230° jedoch partiell stabil. Unterhalb 800° tritt die Rückbildung des Quarzes aus Cristobalit ohne weiteres nicht ein, einmal wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die große Viskosität des Cristobalits unterhalb 800° bedingt ist, und dann auch wohl aus dem bereits (S. 248) angeführten Grund, weil er als die instabilere Form gegenüber Quarz das größere Volumen besitzt.

Da die Stabilitäts- und Existenzverhältnisse des Tridymits trotz der eingehenden Untersuchungen von P. D. Quensel und anderer namentlich in ihrer Beziehung zum Cristobalit noch nicht geklärt sind, so läßt sich über den Tridymit nichts Sicheres aussagen. Wahrscheinlich werden die Verhältnisse des Polymorphismus des kristallisierten Kieselsäureanhydrids bei Einbeziehung des Tridymits noch erheblich komplizierter, so daß die hier vorgenommene Übertragung des von G. Tammann aufgestellten Klassifikationsprinzips nur als ein vorläufiger Versuch aufgefaßt sein will.

Ergebnisse.

1. Einfache, verzwillingte und faserige Quarze sowie amorphe Kieselsäure in Form von Kieselsäurehydrat und Quarzglas werden bei höheren Temperaturen und Abwesenheit von Mineralisatoren in Cristobalit umgewandelt.

2. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Überschreitung der unterhalb 1000° gelegenen Umwandlungstemperatur zu.

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der einfachen, verzwillingten und faserigen Quarze in Cristobalit bei ca. 1450° ist von der Größe der Oberfläche abhängig und daher bei der faserigen Form am größten.

4. Bei genügend schneller Erhitzung scheint sich der Schmelzpunkt des β-Quarzes realisieren zu lassen; da Quarz bei Temperaturen oberhalb 1000° gegenüber Cristobalit instabil ist, so dürfte sein Schmelzpunkt unterhalb des von β-Cristobalit — also $T < 1685°$ — liegen.

5. Die endgültige Aufstellung eines Zustandsdiagramms des Systemes SiO_2 ist wegen des Auftretens labiler Formen und der möglichen Überschreitung der jeweiligen Zustandsfelder zurzeit nicht möglich. Es wurde versucht, die von G. TAMMANN aufgestellte Klassifikation polymorpher Kristalle und die neue Theorie von A. SMITS über die Erscheinung Allotropie auf das System SiO_2 anzuwenden.

Berlin-Charlottenburg, Chemisch-technische Versuchsanstalt bei der kgl. Porzellanmanufaktur.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1912.

Zur Kenntnis der Thoriumverbindungen.

Von

F. Halla.

Gelegentlich technischer Versuche über Thoriumverbindungen haben wir einige Beobachtungen gemacht, die an dieser Stelle veröffentlicht werden sollen.

Basisches Thoriumsulfat.

a) Anhydrisches Thoriumsulfat, hergestellt durch Abrauchen von ThO_2 mit H_2SO_4, gibt beim Versetzen mit festem Magnesiumkarbonat bei Gegenwart von Wasser unter Erwärmung und CO_2-Entwickelung einen sandigen Niederschlag; b) werden Thoriumsulfat- oder Thoriumnitratlösungen in der Siedehitze mit Magnesiumsulfat im Überschuß versetzt, so bildet sich ein wolliger[1] scheinbar kristallinischer Niederschlag, der sich auch beim weiteren Eindampfen der vom Niederschlag immer wieder befreiten Mutterlauge ausscheidet. Auf dem Filter hinterbleibt beim Absaugen des nach b) erhaltenen Niederschlags eine weiße, pulverige amorphe Masse von anderem Ansehen als der ursprüngliche Niederschlag. Die Untersuchung des lufttrockenen Niederschlages nach a) und b) ergab in allen Fällen im Mittel:

	Gefunden:	Ber. für $ThOSO_4.5H_2O$:
ThO_2	60.40	60.86
SO_3	18.40	18.48
H_2O	21.20	20.66 (aus d. Diff.)
	100.00	100.00

gefundenes molares Verhältnis $ThO_2 : SO_3 = 1.01$.

Wir haben es also in diesen Fällen mit basischem Thoriumsulfat zu tun, das etwas H_2SO_4 adsorbiert enthält. Ob wirklich 5 Moleküle Hydratwasser in die Konstitution des Salzes eingehen, wurde nicht näher untersucht.

[1] Wohl identisch mit dem „sel cotonneux“ Demarçays, *Compt. rend.* **96**, 1860.

Der Umstand, daß das sonst in Wasser vollkommen unlösliche $ThOSO_4$ sich in der magnesiumsulfathaltigen Mutterlauge wie oben beschrieben in Lösung befindet, sowie die Tatsache, daß es sich in heißer konzentrierter Magnesiumsulfatlösung teilweise wieder auflöst, und daß ferner der beim Zusatz von $MgSO_4$ zu heißer Thoriumnitratlösung auftretende Niederschlag bei hinreichender Zugabe von Magnesiumsulfat verschwindet, lassen vermuten, daß eine wieder leicht in die Komponenten zerlegbare Doppelverbindung von basischem Thoriumsulfat mit Magnesiumsulfat existenzfähig ist.

Auffallend ist die leichte Hydrolysierbarkeit des Thoriumsulfats bei Gegenwart von Magnesiumsulfat. Die vollständige Hydrolyse wird auf diesem Wege schon bei Siedetemperatur erreicht, während sie bei Abwesenheit von Magnesiumsulfat anderen Beobachtern[1] erst bei erhöhter Temperatur im Druckrohre gelang.

Hydrolyse der Thoriumsalze.

Wird Thoriumnitrat mit verdünnter KOH ($^1/_{10}$-normal) titriert, so fallen Thorhydroxyd und basisches Nitrat als Niederschlag. Der Farbenumschlag von Phenolphtalein ($[H^{\cdot}] = 10^{-9}$)[2] tritt bei Zimmertemperatur ein, wenn auf 1 Mol Nitrat 3.54[3] Mole KOH zugegeben wurden. Die Hydrolyse geht also weiter als der Stufe des basischen Salzes entspricht, ist aber nicht vollständig. In der Siedehitze ändert sich das Verhältnis wenig (1 : 3.60[3]). Auch die Hydrolyse des Nitrats bei Zusatz von Magnesiumsulfat ergab dieselben Werte.

Wird das basische Sulfat auf dieselbe Art der Hydrolyse unterworfen, so bleibt die Hydrolyse auf derselben Stufe wie vorhin stehen. (Molares Verhältnis $ThOSO_4 : KOH = 1 : 1.75$.) Diese Resultate lassen von vornherein die Angabe von Krüss[4] als unwahrscheinlich erscheinen, daß Thoriumhydroxyd, gefällt aus Thoriumsulfat mit Ammoniak, durch Dekantation mit verdünntem Ammoniak frei von H_2SO_4 zu erhalten sei. Versuche bestätigten die Unrichtigkeit der erwähnten Angabe.

Thorium-Magnesiumkarbonat.

Setzt man Magnesiumchloridlösung zu einer Auflösung von Thoriumnitrat in einer hinreichenden Menge Ammoniumkarbonat,

[1] Hauser und Wirth, *Z. anorg. Chem.* **60**, 242.

[2] Dieselben Resultate werden auch mit Methylorange als Indikator erhalten.

[3] Mittel mehrerer innerhalb 1 % übereinstimmender Versuche.

[4] Krüss, *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 361.

so entsteht ein aus feinen wasserhellen Tröpfchen bestehender Niederschlag, der sich zu einer fadenziehenden glashellen Masse zusammensetzt, die beim Eintrocknen zu glänzenden glasartigen Partikeln zerspringt. Die Entstehung dieses Niederschlages ist mit den Erscheinungen bei der Abkühlung zweier beschränkt ineinander mischbarer flüssiger Phasen unter ihren kritischen Lösungspunkt zu vergleichen. Das Gemisch beider Lösungen stellt eben eine instabile Phase dar, die sich entmischt. Die Untersuchung der viskosen Masse (wahrscheinlich eines basischen Thorium-Magnesiumkarbonats, mußte leider wegen der Unreproduzierbarkeit unterbleiben.

Frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd löst sich kolloidal in Thoriumnitratlösung. Die Lösung erstarrt beim Eintrocknen im Exsikkator zu einer opalisierenden Gallerte. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man Thoriumhydroxyd in konzentrierter Magnesium-Nitratlösung auflöst.

Wien, K. K. Gewerbeförderungsamt.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1912.

Über Berylliumphosphate (mit einem Anhang über Berylliumphosphit und -hypophosphit).

Von

B. Bleyer und Br. Müller.

Die Untersuchungen über die Berylliumarseniate, die wir vor kurzem veröffentlichten,[1] führten durchweg zu Ergebnissen, wie sie sich nach der chemischen Natur des Berylliums, gemäß seiner Stellung im periodischen System, erwarten ließen. Über die Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit den verschiedenen Phosphorsäuren liegen nun eine größere Anzahl von Angaben vor, die zumeist aus älterer Zeit stammen und teilweise sich nicht recht mit den modernen Anschauungen zu decken vermögen, insofern als darin verschiedene Verbindungen als chemische Individuen beschrieben werden, die aber nach der Art ihres Entstehens nur als zufällig zustandegekommene Adsorptionsgebilde oder als feste Lösungen zu betrachten sind. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Bildungsverhältnisse der Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit verschiedenen Phosphorsäuren erneut zu studieren.

I. Berylliumphosphate.

In der Literatur wird von Atterberg[2] ein normales dreibasisches Berylliumorthophosphat $3\,BeO.P_2O_5$ mit Wasser beschrieben, das er durch Wechselwirkung zwischen $BeSO_4$ und Na_2HPO_4 als amorphes, voluminöses Pulver erhielt. Scheffer[3] erhielt durch Fällung einer wässerigen Lösung von $Be(NO_3)_2$ mit einer wässerigen Lösung von Na_2HPO_4 dagegen zweibasisches Berylliumorthophosphat, $2\,BeO.P_2O_5$, das seinerseits Atterberg (l. c.) durch Lösen von $Be(OH)_2$ in Phosphorsäure und Fällen dieser Lösung durch Alkohol erhielt (Scheffer, l. c., erhielt auf diesem Wege ein Gemenge von einbasischem und zweibasischem Berylliumorthophosphat). Weitere Angaben stammen wieder von Scheffer (l. c.), der ein normales Berylliumpyrophosphat, $Be_2P_2O_7.5\,H_2O$,

[1] *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 285.

[2] *Kongl. Svensk. Vetens. Acad. Handling.* **12** (1873), 1—38, Nr. 5.

[3] *Ann. Chem. Pharm.* **109** (1859), 144.

durch Wechselwirkung zwischen wässerigen Lösungen von $Be(NO_3)_2$ und $Na_4P_2O_7$ als amorphes Pulver erhalten, beschreibt, ferner eine Verbindung von Berylliumnitrat mit Berylliumphosphat, die er durch Lösen von zweibasischem Berylliumorthophosphat in Salpetersäure und Einengen dieser Lösungen als Kristalle erhielt (Analyse fehlt). Ein Ammoniumberylliumorthophosphat führt Rössler[1] an, zu dem er durch Fällen der wässerigen Lösung einer Berylliumverbindung mit einem großen Überschuß von $[(NH_4)_2HPO_4]$, Auflösen des entstandenen Niederschlags in Salzsäure, Erwärmen der Lösung und langsamen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit als dichtem, kristallinischem Niederschlag gelangte. Die Analysen ermöglichten jedoch keine einwandfreie Formulierung; auch M. Austin[2] erhielt das von Rössler beschriebene Ammoniumberylliumorthophosphat niemals in der theoretischen Zusammensetzung. Das normale Ammoniumberylliumorthophosphat $(NH_4)_2O$, Na_2O, BeO, $P_2O_5 . 7H_2O$ erhielt Scheffer (l. c.) aus Berylliumnitrat, Ammoniumchlorid und Na_2HPO_4 als körnigen, kristallinischen Niederschlag. Ein Natriumberylliumpyrophosphat wird ohne weitere Charakterisierung von Persoz[3] und von Atterberg (l. c.) erwähnt. Das in der Natur als Beryllonit vorkommende normale Natriumberylliumorthophosphat $NaBePO_4$ erhielt Wallroth[4] und Ouvrard[5] durch Auflösen von BeO in geschmolzenem NH_4NaHP_4 oder $Na_4P_2O_7$; auf dem gleichen Wege gelangte Ouvrard (l. c.) zu der Verbindung aus BeO und Na_3PO_4 und Grandeau[6] zum normalen Kaliumberylliumorthophosphat $KBePO_4$ aus $Be_2P_2O_7$ und K_2SO_4. Die zuletzt genannten durch Schmelzfluß erhaltenen Verbindungen kamen für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht, die sich nur mit der Wechselwirkung zwischen Be″- und PO_4'''-Ionen in wässerigen Lösungen beschäftigte. Beim Studium der Scheffer-schen Veröffentlichungen konnte man schon voraussehen, daß eine Wiederholung seiner Versuche in den meisten Fällen zu anderen Ergebnissen führen werde, wie sie nach der schwach basischen Natur des Berylliumhydroxyds und der daraus sich ergebenden, erheblichen hydrolytischen Spaltung der Berylliumsalze in wässeriger Lösung zu erwarten waren. Berücksichtigt man, daß Scheffer seine Unter-

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **17** (1878), 148.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 207.
[3] *Ann. Chem. Pharm.* **65** (1848), 174.
[4] *Bull. soc. chim.* [2] **39** (1883), 318.
[5] *Compt. rend.* **110** (1890), 1334.
[6] *Ann. Chim. Phys.* [6] **8** (1886), 212.

suchungen zu einer Zeit anstellte, in der die Wertigkeit des Berylliums noch nicht entschieden, und eine genaue Trennung der Phosphorsäure noch nicht bekannt war, wodurch die ohnehin heikle Bestimmung des Berylliums noch erschwert wurde, so wird die relative Unsicherheit der Angaben begreiflich.

Bei den Berylliumorthophosphaten ergaben sich die gleichen Verhältnisse wie bei den Berylliumarseniaten. Bei dem Zusammentreten von Be''- mit PO_4''''-Ionen entsteht Triberylliumorthophosphat, wenn man Diberylliumphosphat erwarten sollte und statt des erwarteten Triberylliumphosphats bildet sich ein basisches Phosphat. Das noch nicht beschriebene Monoberylliumphosphat erhielten wir aus berechneten Mengen Berylliumhydroxyd und Phosphorsäure durch Auflösen und Abdunsten dieser Lösung über konzentrierter Schwefelsäure. Das Diberylliumphosphat konnte in analysenreiner Form nicht erhalten werden. Die hergestellten Alkaliberylliumorthophosphate, zu denen wir auf verschiedene Weise gelangten, sind wohl durchwegs nicht als chemische Individuen, sondern nur als feste Lösungen oder als Adsorptionsgebilde zu betrachten, die durch weitgehende Hydrolyse der theoretisch annehmbaren, normalen Alkaliberylliumdoppelsalze entstanden sind. Je nach den Versuchsbedingungen entstanden mehr oder weniger basische Gebilde. Aus den zahlreichen Versuchen, die wir auf verschiedene Weise angestellt haben, läßt sich schließen, daß die in der chemischen Literatur angeführten Alkaliberylliumorthophosphate, die durch Fällung aus wässeriger Lösung erhalten wurden, als chemische Individuen nicht mehr anzusprechen sind.

Im Gegensatz zu den Orthophosphaten erhielten wir unter später näher beschriebenen Versuchsbedingungen ein normales Berylliumpyrophosphat. Auch konnte die Existenz des in der Literatur bereits erwähnten normalen Natriumberylliumpyrophosphats, sowie des ähnlich zusammengesetzten normalen Kalium- und Ammoniumberylliumpyrophosphats bestätigt werden.

Das bis jetzt noch nicht beschriebene Berylliummetaphosphat konnte auf zweierlei Weise erhalten werden, einmal als normales Salz durch Schmelzen von Berylliumoxyd mit überschüssiger Metaphosphorsäure, das andere Mal als schwach basisches Salz durch Lösen von Berylliumhydroxyd in überschüssiger Phosphorsäure, Eindampfen dieser Lösung bis zu erheblicher Konzentration und Erhitzen der eingedampften Lösung längere Zeit auf höhere Temperatur (ca. 300—320°). (Weitere Angaben unten).

Das Monoberylliumphosphat kristallisiert in farblosen, blätterigen Kristallen; das Berylliummetaphosphat wurde in kleinen Körnern erhalten. Die anderen Verbindungen stellen weiße, amorphe Körper dar.

Zur Darstellung der einzelnen Verbindungen ist noch zu bemerken, soweit nicht andere Darstellungsweisen angegeben werden, daß die berechneten Mengen der Komponenten in ziemlich konzentrierter Lösung aufeinander wirkten; die entstandenen Niederschläge wurden abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Phosphorsäure vom Beryllium nach dem Fällungsverfahren von Woy,[1] wie es auch in Treadwells kurzem Lehrbuch der analytischen Chemie II. Bd., S. 328, beschrieben ist, getrennt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen wurde. Das Beryllium wurde nach der Trennung von der Phosphorsäure als BeO zur Wägung gebracht. In dem restierenden Filtrat, das keine Phosphorsäure und kein Beryllium mehr enthielt, wurde nach Abrauchen der Ammoniumsalze das K bzw. Na nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt. Der Ammoniakgehalt der Ammoniumberylliumdoppelphosphate wurde durch Destillation ermittelt. Das Berylliummetaphosphat wurde zur Analyse im Reagenzglas mit Kaliumnatriumkarbonat geschmolzen, das Glas mit der Schmelze gepulvert und wie oben weiter verfahren. Die Pyrophosphate wurden wiederholt mit rauchender Salpetersäure eingedampft und der Rückstand nach obiger Methode weiterbehandelt.

1. Monoberylliumorthophosphat, $BeH_4(PO_4)_2$.

4.31 g reines Berylliumhydroxyd wurden in 78.4 g Phosphorsäure (D. 1.154 = 19.6 g H_3PO_4 100%ig) gelöst und die klare Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Es ergaben sich farblose, sehr hygroskopische Kristallblätter, die auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet wurden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: $1\,BeO$, $1\,P_2O_5$, $2\,H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:
$1\,BeO$	25.1	12.36%	12.56%
$1\,P_2O_5$	142 0	69.97	69.85
$2\,H_2O$	36.03	17.67	17.59 (Differenz).
$BeH_4(PO_4)_2$	203.13	100.00%	100.00%

[1] *Chem. Ztg.* **21**, 442. 469.

2. Diberylliumorthophosphat.

SCHEFFER (l. c.) erhielt durch Fällen einer Berylliumsalzlösung mit gewöhnlichem Dinatriumphosphat einen amorphen, weißen Niederschlag, dessen Zusammensetzung er mit der Formel $BeHPO_4 . 6H_2O$ angab. Aus den oben genannten Gründen erscheint dieses Versuchsergebnis als unwahrscheinlich. ATTERBERG (l. c.) erhielt auch auf dem gleichen Wege Triberylliumphosphat; das gleiche Ergebnis wie ATTERBERG hatten auch wir. Um zum Diberylliumorthophosphat zu gelangen, löste ATTERBERG[1] Berylliumhydroxyd in Phosphorsäure und fällte diese Lösung mit Alkohol, wobei er eine halbflüssige, allmählich fest und körnig werdende Masse erhielt; die ausgeführten Analysen führten zur Formel $BeHPO_4 . 3H_2O$. SCHEFFER (l. c.), der schon früher die gleiche Methode zur Darstellung des Diberylliumphosphats anwandte, erhielt hierbei eine gummöse Masse, die er als Gemisch von Mono- und Diberylliumorthophosphat bezeichnete. Wir stellten ebenfalls Versuche an, durch Fällen einer Lösung von Berylliumhydroxyd in Phosphorsäure zum Diberylliumorthophosphat zu gelangen; es war aber nicht möglich, die gefällte Masse von anhaftender Phosphorsäure zu befreien und so ein analysenreines Produkt zu erhalten. Die Analysenergebnisse nähern sich den Verhältnissen, wie sie die Formel $BeHPO_4 . 3H_2O$ erfordert. Die Analysen ATTERBERGS lassen ebenfalls keine bessere Übereinstimmung erkennen. Im Mittel verschiedener Analysen erhielten wir folgendes Resultat: $BeHPO_4 . 3H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:
$2BeO$	50.2	15.77 %	15.02 %
$1P_2O_5$	142.0	44.61	45.31
$7H_2O$	126.12	39.62	39.67 (Differenz)
$2(BeHPO_4 . 3H_2O)$	318.32	100.00 %	100.00 %

Dieses Ergebnis berechtigt noch nicht zur Annahme, daß die erhaltene körnige Masse aus Diberylliumorthophosphat besteht, wenn auch die Vermutung nahe liegt, daß mechanisch anhaftende Phosphorsäure die von dem theoretischen Wert für Diberylliumorthophosphat abweichenden Analysenergebnisse bedingt.

3. Triberylliumorthophosphat, $Be_3P_2O_8 . 6H_2O$.

Wie schon oben erwähnt, erhielt SCHEFFER durch Wechselwirkung zwischen Berylliumsalzlösung und Dinatriumphosphat Di-

[1] Öfversigt af Kongl. Vetensk. Akadem. Förhandling, Stockholm 1875.

berylliumphosphat $BeHPO_4.3H_2O$, während ATTERBERG bei der gleichen Reaktion Triberylliumphosphat $Be_3P_2O_8.6H_2O$ bekam, was durch Hydrolyse zu erklären ist. Wir konnten die Angaben von ATTERBERG bestätigen.

Eine Lösung von 14.24 g $Na_2HPO_4.12H_2O$ wurde mit Essigsäure bis zur amphoteren Reaktion versetzt und diese Lösung mit einer solchen von 7.1 g $BeSO_4.4H_2O$ gefällt. Der abgeschiedene lockere Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$$3BeO,\ P_2O_5,\ 6H_2O = Be_3P_2O_8.6H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:
$3BeO$	75.30	23.14%	23.56%	
$1P_2O_5$	142.00	43.64	43.71	
$6H_2O$	108.12	33.22	32.73	(Differenz)
$Be_3P_2O_8.6H_2O$	325.42	100.00%	100.00%	

4. Basisches Triberylliumorthophosphat, $2(Be_3P_2O_8)$, $BeO.13H_2O$.

Nach dem Formelbild

$$2Na_3PO_4 + 3BeSO_4 = Be_3P_2O_8 + 3Na_2SO_4$$

entsteht nicht Triberylliumphosphat, sondern infolge Hydrolyse ein basisches Phosphat, in dem auf ein Molekül normales Salz ein halbes Molekül BeO trifft.

7.12 g $Na_2HPO_4.12H_2O$ + 0.8 g NaOH wurden in Wasser zu 3.283 g Na_3PO_4 gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 5.32 g $BeSO_4.4H_2O$ gegeben. Der entstandene weiße, voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$$7BeO,\ 2P_2O_5,\ 13H_2O = 2(Be_3P_2O_8),\ BeO.13H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:
$7BeO$	175.70	25.33%	25.63%	
$2P_2O_5$	284.00	40.94	40.98	
$13H_2O$	234.00	33.73	33.39	(Diff.)
$2(Be_3P_2O_8),\ BeO.13H_2O$	693.70	100.00%	100.00%	

5. Kaliumberylliumorthophosphat.

Die den Kaliumberylliumarseniaten entsprechenden Doppelphosphate konnten nicht beobachtet werden. Es entstehen zwar

auch bei der Wechselwirkung zwischen Kaliumphosphat und Berylliumsulfat lockere, weiße Niederschläge, die Alkali enthielten; je nach den Versuchsbedingungen aber war das Verhältnis der Basen zur Säure so verschieden, daß die erhaltenen Körper nur als zufällige Gebilde oder als feste Lösungen, nicht aber als chemische Individuen, zu betrachten sind. So erhielten wir z. B. bei der Einwirkung von einem Molekül K_3PO_4 auf ein Molekül $BeSO_4.4H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur einen Körper, dessen Analyse folgendes Resultat ergab: $1K_2O$, $2P_2O_5$, $6BeO$, $11H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:	
$1K_2O$	94.00	12.94%	13.26%	
$2P_2O_5$	284.00	39.10	39.56	
$6BeO$	150.60	20.72	20.37	
$11H_2O$	198.00	27.24	26.81	(Differenz)
	726.60	100.00%	100.00%	

6. Natriumberylliumorthophosphat.

Die Reaktion zwischen Berylliumsalzlösung und molekularen Mengen von Di- und Trinatriumphosphat ist oben näher beschrieben. Bringt man aber zu Trinatriumphosphat weniger als die berechnete Menge Berylliumsalz, so erhält man auch in diesem Falle alkalihaltige, hochmolekulare Niederschläge, die aber in ihrer Zusammensetzung so variierten, daß das von den analogen Kalisalzen oben Gesagte gilt. Die Analyse eines solchen Körpers, den wir aus überschüssigem Trinatriumphosphat und Berylliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur erhielten, sei mitgeteilt:

$$1Na_2O,\ 3P_2O_5,\ 10BeO,\ 17H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:	
$1Na_2O$	62.0	5.93%	6.11%	
$3P_2O_5$	426.0	40.08	40.19	
$10BeO$	251.0	24.2	24.08	
$17H_2O$	306.0	29.97	29.62	(Differenz)
	1045.0	100.00%	100.00%	

7. Ammoniumberylliumorthophosphat.

Der beim Zusammentreten von Be''-, NH_4'- und PO_4'''-Ionen entstehende Niederschlag wurde zuerst von Rössler (l. c.) als grobkristallinisches Ammoniumberylliumorthophosphat beschrieben. Da

seine Analysen nicht auf das normale Salz stimmten, unterließ er die Formulierung des erhaltenen Körpers. M. AUSTIN (l. c.) versuchte in neuerer Zeit das Ammoniumberylliumorthophosphat zur gewichtsanalytischen Berylliumbestimmung heranzuziehen. Die beschriebenen Versuche zeigen, daß das Ammoniumberylliumorthophosphat nicht in der theoretischen Zusammensetzung zu erhalten ist. Nähere Angaben über die molekularen Verhältnisse der einzelnen Komponenten in den erhaltenen Niederschlägen wurden von beiden Autoren nicht gemacht. Wir wiederholten die Versuche RÖSSLERS (siehe oben) und stellten neue Versuche an mit Ammoniumphosphat, das in molekularem Verhältnis und im Überschuß angewendet wurde, variierten die Fällungstemperatur und andere Bedingungen, konnten aber niemals normales Ammoniumberylliumorthophosphat erhalten. Die Körper, die wir bekamen, waren amorph und kamen sich zwar in ihrer Zusammensetzung ziemlich nahe, waren aber alle erheblich basisch.

Nach der RÖSSLERschen Methode wurde ein Niederschlag von folgender Zusammensetzung erhalten:

$$2(NH_4)_2O.2P_2O_5.6BeO.3H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$2(NH_4)_2O$	108.0	18.10 %	18.49 %
$2P_2O_5$	284.0	47.60	47.66
$6BeO$	150.6	25.25	25.59
$3H_2O$	54.0	9.05	8.26 (Differenz)
	596.6	100.00 %	100.00 %

Die Körper, die bei anderer Versuchsanordnung entstanden, waren zumeist mehr basisch, und als Grenzfall erhielten wir bei der Fällung mit Triammoniumphosphat in der Wärme folgendes Gebilde:

$$2(NH_4)_2O,\ 2P_2O_5,\ 7BeO,\ 6H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$2(NH_4)_2O$	108.0	15.99 %	15.88 %
$2P_2O_5$	284.0	42.00	42.29
$7BeO$	175.7	26.02	25.89
$6H_2O$	108.0	15.99	15.94 (Differenz)
	675.7	100.00 %	100.00 %

8. Ammoniumnatriumberylliumorthophosphat.

SCHEFFER (l. c) erhielt beim Versetzen einer Berylliumsalzlösung mit Ammoniumchlorid und darauf mit Dinatriumphosphat einen

weißen, körnigen, kristallinischen Niederschlag, den er als normales Ammoniumnatriumberylliumphosphat beschreibt. ATTERBERG (l. c.) konnte diese Angaben nicht bestätigen. Bei der Wiederholung der SCHEFFERschen Versuche und bei der Fällung von Berylliumsalzlösung mit wechselnden Mengen Phosphorsalz (NH_4NaHPO_4) erhielten wir nie ein normales Salz, sondern immer stark basische, hochmolekulare Gemenge oder feste Lösungen. Von den Analysenresultaten sei nur eins mitgeteilt, das einen ungefähren Mittelwert ergab. Darstellung: 1 Molekül $BeSO_4.4H_2O$ (4.43 g) und mehr als zwei Moleküle NH_4Cl (3 g) wurden in wenig Wasser gelöst und mit Dinatriumphosphatlösung gefällt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der weiße, amorphe Niederschlag wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$$15BeO,\ 6P_2O_5,\ 4(NH_4)_2O,\ 2Na_2O,\ 18H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$15BeO$	376.5	19.24 %	18.97 %
$6P_2O_5$	852.0	43.54	43.63
$8NH_3$	136.0	6.95	6.74
$2Na_2O$	124.0	6.35	6.37
$26H_2O$	468.0	23.92	24.29 (Differenz)
	1956.5	100.00 %	100.00 %

9. Berylliumpyrophosphat, $Be_2P_2O_7.9H_2O$.

Die Existenz des normalen Berylliumpyrophosphats konnte bestätigt werden. Bei der Darstellung muß man unter ähnlichen Bedingungen arbeiten wie bei der Darstellung des normalen Aluminiumpyrophosphats. Das Aluminiumpyrophosphat erhält man beim Versetzen einer Aluminiumchloridlösung mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat bis die über dem sich bildenden Niederschlag stehende Flüssigkeit neutrale Reaktion annimmt. Nach dieser Methode gestaltet sich die Fällung gleichzeitig quantitativ.

Genau so wurde bei der Darstellung des Berylliumpyrophosphats gearbeitet. Eine Lösung von 26.06 g Berylliumchlorid wurde mit Natriumpyrophosphatlösung versetzt. Die erste Fällung von Berylliumpyrophat trat auf nach Anwendung von etwa 40 g $Na_4P_2O_7.10H_2O$ und war beendet nach Zusatz von etwa 55 g. Das entstandene Berylliumpyrophosphat wurde sofort abgenutscht, bis zum Verschwinden der Cl′-Reaktion mit Wasser abgewaschen und auf einem

Tonteller an der Luft getrocknet. Der entstandene Niederschlag war weiß und amorph.

Arbeitet man nicht unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln, so erhält man stets, wie verschiedene Versuche ergaben, basische Salze. SCHEFFER erhielt normales Berylliumpyrophosphat durch Wechselwirkung zwischen Berylliumsalz- und Natriumpyrophosphatlösung, gibt aber nicht an, in welchen Verhältnissen die beiden Komponenten aufeinander wirkten.

Die Analyse unseres Salzes ergab folgendes Resultat:

$$2\,BeO,\ 1\,P_2O_5,\ 9\,H_2O = Be_2P_2O_7.9\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$2\,BeO$	50.20	14.17 %	14.40 %
$1\,P_2O_5$	142.08	40.10	39 81
$9\,H_2O$	162.00	45.73	45.79 (Differenz)
$Be_2P_2O_7.9\,H_2O$	354.28	100.00 %	100.00 %

10. Natriumberylliumpyrophosphat, $Be_2P_2O_7.2\,Na_4P_2O_7.5\,H_2O$.

PERSOZ (l. c.) erwähnt diese Verbindung ganz kurz ohne Angabe von Analysenresultaten. ATTERBERG (l. c.) konstatierte bei der Wiederholung SCHEFFERS über das normale Berylliumpyrophosphat die Möglichkeit der Existenz eines Berylliumnatriumpyrophosphats, ohne weiter darauf einzugehen. Wie schon weiter oben bemerkt, konnte die Existenz dieser Verbindung von uns bestätigt werden. Zur Darstellung des Natriumberylliumpyrophosphats war es zunächst notwendig, festzustellen, wieviele Moleküle Natriumpyrophosphat zur vollständigen Fällung und Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags berechnet für ein Molekül Berylliumsalz, nötig sind. Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt. Es wurde eine bestimmte Menge $BeSO_4.4\,H_2O$ abgewogen und direkt mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat von bekanntem Gehalt bis zur Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlags versetzt. Die wiederholt angestellten Versuche ergaben, daß auf ein Molekül Berylliumsalz drei Moleküle $Na_4P_2O_7.10\,H_2O$ nötig sind. Zur Darstellung ging man nun von dem bereits erhaltenen normalen Berylliumpyrophosphat aus, und zwar in der Weise, daß auf ein Molekül $Be_2P_2O_7.9\,H_2O$ noch zwei Moleküle $Na_4P_2O_7.10\,H_2O$ kamen. In der Lösung der berechneten Menge Natriumpyrophosphat wurde das Berylliumpyrophosphat in geringem Überschuß suspendiert und die Suspension vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat

bald Lösung ein. Von den wenigen, zurückgebliebenen Flocken wurde abfiltriert und das klare Filtrat zum Teil bei gelinder Temperatur eingedampft, zum Teil mit Alkohol gefällt. Beim Fällen mit Alkohol entstand ein zäher Niederschlag, der auf Glasplatten gestrichen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurde. Beim Eindampfen bildeten sich glasige Krusten. Die auf beide Arten erhaltenen Produkte waren sehr hygroskopisch, in Wasser löslich und ergaben auch die gleichen Analysenresultate, die im Anschluß hieran genannt sein mögen:

$$2\,BeO,\ 3\,P_2O_5,\ 4\,Na_2O,\ 5\,H_2O = Be_2P_2O_7.2\,Na_4P_2O_7.5\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$2\,BeO$	50.2	6.166 %	6.34 %
$4\,Na_2O$	248.0	30.460	30.396
$3\,P_2O_5$	426.0	52.32	52.45
$5\,H_2O$	90.0	11.054	10.814 (Differenz)
$Be_2P_2O_7.2\,Na_4P_2O_7.5\,H_2O$	814.2	100 00 %	100.00 %

In seinem chemischen Verhalten hat das so erhaltene Natriumberylliumpyrophosphat große Ähnlichkeit mit den analogen Verbindungen des dreiwertigen Eisens und des Aluminiums, bei denen ebenfalls auf ein Molekül normales Pyrophosphat zwei Moleküle $Na_4P_2O_7.10\,H_2O$ treffen. In der wässerigen Lösung der vorliegenden Verbindung konnte man das Be″-Ion nicht direkt nachweisen. Auf Zusatz von Ammoniak, Ammoniumsulfid und Natriumkarbonat erhielt man keinen Niederschlag von Berylliumhydroxyd bzw. -Karbonat, sondern erst nach dem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure traten diese Reaktionen wieder ein.

Auch hier mußten die Versuchsbedingungen genau innegehalten werden, da man sonst auch stets basische Produkte von wechselnder Zusammensetzung erhielt.

Kalium- und Ammoniumpyrophosphat wirken in ähnlicher Weise auf Berylliumsalzlösungen ein wie das Natriumsalz; die entstehenden Doppelsalze enthalten in diesem Falle aber mehr Alkali als das Natriumberylliumpyrophosphat. Die Verbindungen wurden nicht näher untersucht.

11. Berylliummetaphosphat.

Das noch nicht beschriebene Berylliummetaphat kann als normales Salz erhalten werden durch Schmelzen von BeO mit überschüssiger Metaphosphorsäure unter Zugabe von etwas Silberphos-

phat, um den Schmelzpunkt der Metaphosphorsäure herabzusetzen, und Auslaugen der Schmelze mit wenig Wasser. Das in Wasser und Säuren, selbst konzentrierten Säuren, unlösliche Berylliumetaphosphat blieb in Form von farblosen, durchsichtigen, kristallinischen Körnern zurück.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$$1\,BeO,\ 1\,P_2O_5 = Be(PO_3)_2.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$1\,BeO$	25.1	15.03 %	15.26 %
$1\,P_2O_5$	142.0	84.97	84.48
$Be(PO_3)_2$	167.1	100.00 %	99.74 %

Auf nassem Wege konnte das normale Berylliummetaphosphat nicht erhalten werden; es wurden auch in diesem Falle basische Produkte beobachtet, z. B. $Be(PO_3)_2 . {}^1/_2\,BeO$, das bei der Anwendung folgender Methode entstand: Berylliumhydroxyd wurde in überschüssiger Phosphorsäure gelöst, die Lösung bis zur erheblichen Konzentration eingedampft und schließlich längere Zeit auf Temperaturen zwischen 300—320° erhitzt. Das abgeschiedene weiße Pulver ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

$$3\,BeO,\ 2\,P_2O_5 = Be(PO)_3 . {}^1/_2\,BeO.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$3\,BeO$	75.3	20.96 %	21.01 %
$2\,P_2O_5$	284.0	79.04	79.31
$Be(PO_3) . {}^1/_2\,BeO$	359.3	100.00 %	100.32 %

II. Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit phosphoriger und unterphosphoriger Säure.

12. Berylliumphosphit, $4(BeHPO_3).BeO.7H_2O$.

H. Rose[1] erhielt aus Berylliumchloridlösung und Ammoniumphosphit einen weißen Niederschlag, den er als Berylliumphosphit beschreibt, das beim Erhitzen unter Feuerscheinung phosphorfreien Wasserstoff liefert. Analysenresultate führt Rose nicht an. Zur näheren Identifizierung der auf diesem Wege erhältlichen Verbindung wurden 4.1 g H_3PO_3 (aus Phosphortrichlorid und Wasser) mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und zu der erhaltenen Ammonium-

[1] *Poggend. Annal.* **9** (1827), 39.

phosphitlösung 8 g Berylliumsulfat, gelöst in Wasser, gegeben. Der sofort entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde das weiße, amorphe Pulver mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure oxydiert, die überschüssige Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure zerstört und im Rückstand nach der oben beschriebenen Methode Beryllium und Phosphorsäure bestimmt. Die Analyse ergab ein schwach basisches Berylliumphosphit:

$$5\,BeO,\ 2\,P_2O_3,\ 9\,H_2O = 4(BeHPO_3).BeO.7\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$5\,BeO$	125.5	24.73 %	25.04 %
$2\,P_2O_3$	220.0	43.34	43.31
$9\,H_2O$	162.0	31.93	31.65 (Differenz)
$4(BeHPO_3).BeO.7H_2O$	507.5	100.00 %	100.00 %

Das Berylliumphosphit hinterläßt beim Erhitzen unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff ein Berylliumpyrophosphat.

13. Berylliumhypophosphit.

Rose[1] beschreibt ferner ohne Angabe von Analysen ein Berylliumhypophosphit, das er durch Sättigen einer wässerigen Lösung von unterphosphoriger Säure mit Berylliumhydroxyd als dicke schleimige Masse erhielt. Wir erhielten durch Wechselwirkung von einem Molekül Bariumhypophosphit (14.77 g) und ein Molekül $BeSO_4.4\,H_2O$ (8.86 g) in wässeriger Lösung, Abfiltrieren des gebildeten Bariumsulfats und Eindunsten des Filtrats über konzentrierter Schwefelsäure einen glasigen Rückstand, der zur Analyse wie das Phosphit verwendet wurde. Die Analysenergebnisse stimmten zwar nicht in befriedigender Weise überein, woran die umständliche und schwierige Methode die Schuld trug, ergaben aber doch im Mittel Werte, die normales Berylliumhypophosphit $BeH_4P_2O_4$ erfordert.

		Berechnet:	Gefunden:
$1\,Be$	9.1	6.54 %	6.76 %
$2\,P$	62.0	44.57	44.06
$4\,O$	64.0	46.02	
$4\,H$	4.0	2.87	
$BeH_4P_2O_4$	139.1	100.00 %	

[1] *Poggend. Annal.* **12** (1828), 86.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei der Wechselwirkung zwischen Berylliumsalzlösungen und löslichen Orthophosphaten ließen sich nur folgende chemische Individuen feststellen: Monoberylliumorthophosphat; Diberylliumorthophosphat; Triberylliumorthophosphat; basisches Triberylliumorthophosphat. Die in die Literatur aufgenommenen Berylliumalkaliorthophosphate, soweit sie durch Fällung aus wässeriger Lösung entstanden sein sollen, konnten als chemische Verbindungen nicht erhalten werden. Es entstanden alkalihaltige, hochmolekulare, stark basische Körper, die als zufällig zustande gekommene Adsorptionsgebilde oder als feste Lösungen zu betrachten sind.

2. Zu dem normalen Berylliumpyrophosphat und dem normalen Natrium-, Kalium- und Ammoniumberylliumpyrophosphat konnte man unter bestimmten Versuchsbedingungen gelangen.

3. Es konnte die Existenz eines normalen und eines basischen Berylliummetaphosphats festgestellt werden.

4. Das Berylliumphosphit konnte als schwach basisches und das Berylliumhypophosphit als normales Salz erhalten werden.

München, Laboratorium für angewandte Chemie an d. Kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1912.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913.

Seit dem Jahresbericht für 1912 ist eine Anzahl von wichtigen Abhandlungen über die Atomgewichte erschienen. Auch liegen einige frühere Arbeiten vor, welche zu spät anlangten, um damals erwähnt zu werden. Folgendermaßen können diese Arbeiten zusammengefaßt werden:

Stickstoff. WOURTZEL[1] hat das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff durch die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffperoxyd neu bestimmt. Fünf übereinstimmende Messungen ergeben im Mittel: N = 14.0068.

Kalium und Chlor. STAEHLER und MEYER[2] haben sorgfältige Analysen von Kaliumchlorat gemacht, wobei sie besondere Vorsichtsmaßregeln gegen die Verunreinigung durch das Chlorid anwendeten. Ihre Schlußreihen ergeben im Mittel KCl = 74.5551, woraus K = 39.097 und Cl = 35.458 folgt. Bezüglich der Diskussion ihrer Ergebnisse ist auch GUYE[3] nachzusehen, welcher schließt, daß die oben erwähnte Verunreinigung wenn auch vielleicht nicht vollständig, so doch jedenfalls genügend beseitigt worden ist, um sie praktisch vernachlässigen zu können.

Fluor. MC ADAM und SMITH[4] haben zwei vorläufige Bestimmungen des Atomgewichts des Fluors veröffentlicht. Natriumfluorid wurde in das Chlorid verwandelt durch Erhitzen in trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff, und aus dem Verhältnis zwischen den Gewichten wurde das Atomgewicht berechnet. Die beiden gefundenen Werte sind F = 19.0176 und 19.0133.

Phosphor. Aus Analysen von Phosphortribromid haben BAXTER, MOORE und BOYLSTON[5] gefunden, daß im Mittel von drei Reihen P = 31.027 folgt, wenn Ag = 107.88 ist. Dies stimmt recht gut

[1] *Compt. rend.* **154**, 115.
[2] *Z. anorg. Chem.* **71**, 368.
[3] *Journ. chim. phys.* **10**, 145.
[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34**, 592.
[5] *Proc. Amer. Acad.* **47**, 585; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34**, 259.

mit dem frühern Ergebnis von Baxter und Jones am Silberphosphat überein. Weitere Untersuchungen über Phosphortrichlorid sind in Aussicht gestellt.

Quecksilber. Easley und Brann[1] haben durch die Analyse von Merkuribromid Hg = 200.64 gefunden. Dies bestätigt die frühere Bestimmung von Easley an dem Chlorid.

Selen. Kuzma und Krehlik[2] haben das Atomgewicht von Selen durch Reduktion von Selendioxyd mit Schwefeldioxyd neu bestimmt. Der Mittelwert von zehn Bestimmungen ist Se = 79.26.

Tellur. Harcourt und Bakker[3] haben die Untersuchungen von Flint in Zweifel gezogen, welcher den Anspruch erhoben hatte, das bisherige Element Tellur in zwei Fraktionen von verschiedenem Atomgewicht gespalten zu haben. Sie wiederholten seine Methode der Fraktionierung und fanden an der vierten Fraktion Te = 127.54. Dieses stimmt mit der Zahl überein, welche von Bakker und Bennett 1907 gefunden worden ist. Ähnliche Fraktionierungen sind auch von Pellini[4] ausgeführt worden, welcher gleichfalls keinerlei Andeutung eines Tellurs von niedrigem Atomgewicht gefunden hat.

Radium. Hönigschmid[5] hat durch sorgfältige Analysen von verhältnismäßig großen Mengen Radiumchlorid Ra = 225.95 gefunden. Andererseits haben Gray und Ramsay[6] unter Verwendung sehr kleiner Mengen von Material und durch Umwandlung des Bromids in das Chlorid Ra = 226.36 übereinstimmend mit früheren Bestimmungen von Frau Curie und Thorpe gefunden. Bevor dieser Unterschied zwischen Hönigschmids niedrigem Werte und dem höheren erklärt ist, erscheint es nicht zweckmäßig, die in der Tabelle angegebene Zahl zu ändern.

Tantal. Die Bestimmungen dieses Atomgewichts von Chapin und Smith[7] sind durch die Hydrolyse von Tantalpentachromid gemacht worden. Der Mittelwert von acht Bestimmungen ergab Ta = 181.80, welche Zahl etwas höher ist als die von Balke aus ähnlichen Analysen des Pentachlorids gefundene.

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34**, 137.

[2] Abh. d. Kgl. Franz-Josephs-Akademie **19**, Nr. 13 (1910). Mitgeteilt von Prof. B. Brauner.

[3] *Journ. Chem. Soc.* **99**, 1311.

[4] *Atti Acc. Lincei* **21**, 218.

[5] *Monatsh. f. Chem.* **33**, 253.

[6] *Proc. Roy. Soc.* **86** A, 270.

[7] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33**, 1497.

Iridium. HOYERMANN[1] fand durch fünf Reduktionen von $(NH_4)_2 IrCl_6$ in Wasserstoff Ir = 192.613.

Holmium. Sechs Bestimmungen des Atomgewichts von Holmium durch HOLMBERG[2] ergaben Ho = 163.45. Als Methode diente das wohlbekannte Sulfatverfahren.

Ebenso liegen annähernde Bestimmungen der Atomgewichte von Blei, Zink und Kupfer durch PECHEUX[3] und von Calcium durch OECHSNER DE CONINCK[4] vor. Die erhaltenen Zahlen sind nicht entscheidend genug, um ihre Aufnahme in die Tabelle zu rechtfertigen, da die angewendeten Methoden keine große Genauigkeit verbürgen.

In der Tabelle für 1913 wird demgemäß nur eine Änderung vorgeschlagen, nämlich die Einfügung von Holmium, für welches bisher keine zuverlässige Atomgewichtsbestimmung vorlag. Zwei oder drei andere Änderungen von geringer Bedeutung könnten gemacht werden, doch scheint es nicht wünschenswert, solche Änderungen allzuhäufig vorzunehmen.

Gezeichnet

CLARKE, THORPE, OSTWALD, URBAIN.

---

[1] Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen **42**, 278.
[2] *Z. anorg. Chem.* **71**, 226.
[3] *Compt. rend.* **154**, 1419.
[4] *Compt. rend.* **153**, 1579.

Internationale Atomgewichte 1913.

Ag	Silber	107.88	N	Stickstoff	14.01
Al	Aluminium	27.1	Na	Natrium	23.00
Ar	Argon	39.88	Nb	Niobium	93.5
As	Arsen	74.96	Nd	Neodym	144.3
Au	Gold	197.2	Ne	Neon	20.2
B	Bor	11.0	Ni	Nickel	58.68
Ba	Barium	137.37	Nt	Niton*	222.4
Be	Beryllium	9.1	O	Sauerstoff	16.00
Bi	Wismut	208.0	Os	Osmium	190.9
Br	Brom	79.92	P	Phosphor	31.04
C	Kohlenstoff	12.00	Pb	Blei	207.10
Ca	Calcium*	40.07	Pd	Palladium	106.7
Cd	Cadmium	112.40	Pr	Praseodym	140.6
Ce	Cerium	140.25	Pt	Platin	195.2
Cl	Chlor	35.46	Ra	Radium	226.4
Co	Kobalt	58.97	Rb	Rubidium	85.45
Cr	Chrom	52.0	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Cäsium	132.81	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	120.2
Er	Erbium*	167.7	Sc	Scandium	44.1
Eu	Europium	152.0	Se	Selen	79.2
F	Fluor	19.0	Si	Silicium	28.3
Fe	Eisen*	55.84	Sm	Samarium	150.4
Ga	Gallium	69.9	Sn	Zinn	119.0
Gd	Gadolinium	157.3	Sr	Strontium	87.63
Ge	Germanium	72.5	Ta	Tantal*	181.5
H	Wasserstoff	1.008	Tb	Terbium	159.2
He	Helium	3.99	Te	Tellur	127.5
Hg	Quecksilber*	200.6	Th	Thor	232.4
Ho	Holmium	163.5	Ti	Titan	48.1
In	Indium	114.8	Tl	Thallium	204.0
Ir	Iridium	193.1	Tu	Thulium	168.5
J	Jod	126.92	U	Uran	238.5
K	Kalium	39.10	V	Vanadium*	51.0
Kr	Krypton	82.92	W	Wolfram	184.0
La	Lanthan	139.0	X	Xenon	130.2
Li	Lithium	6.94	Y	Yttrium	89.0
Lu	Lutetium	174.0	Yb	Ytterbium	172.0
Mg	Magnesium	24.32	Zn	Zink	65.37
Mn	Mangan	54.93	Zr	Zirkonium	90.6
Mo	Molybdän	96.0			

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1912.

Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie und seine Anwendungen.

8. Mitteilung.[1]

Von

Giuseppe Oddo und Anna Mannessier.[2]

Es soll zunächst noch einmal möglichst kurz in Erwiderung auf die Replik von Walden[3] von dem Erstarrungspunkt und der kryoskopischen Konstante des Phosphoroxychlorids die Rede sein, dann von dem bisher noch nicht studierten Verhalten der Säuren.

1. Erstarrungspunkt des absoluten Lösungsmittels und kryoskopische Konstante.

Walden hätte den bestimmten Versuchsresultaten, die in unserer Polemik gegen ihn enthalten waren, auf Versuche gestützte Tatsachen entgegenhalten sollen. Wir hatten auseinandergesetzt, daß Oddo niemals den Erstarrungspunkt für das absolute Lösungsmittel angegeben hat, den er ihm zuschrieb; außerdem stellte sich bei der erneuten Bestimmung der Konstanten heraus, daß Walden, ohne es zu bemerken, Substanzen benutzt hatte, die mit dem Lösungsmittel reagierten. Die Folge davon waren größere Erniedrigungen des Gefrierpunktes und dementsprechend eine höhere Konstante.

Walden sagt, er habe die irrigen Angaben über den Erstarrungspunkt des absoluten Lösungsmittels in dem Referat des Chemischen Zentralblattes (1901) II, 159 und in den Landolt-

[1] Aus dem Italienischen übersetzt von R. J. Meyer.

[2] Siehe die früheren Mitteilungen von G. Oddo: I. *Rend. Linc.* **1901**, 452—458 und *Gazz. chim. ital.* **2**, 138—145; II. ebend. 54—58 und ebend. 146—151; III. ebend. 116—121 und ebend. 151—158; IV. ebend. 207—217 u. ebend. 158—170 und *Bull. Soc. chim.* **1901**, 897—903; V. *Gazz. chim. ital.* **1903**, 427—449 (zusammen mit Tealdi) und VI. *Z. anorg. Chem.* **73**, 259—269 und *Gazz. chim. ital.* **2**, 212—223 (zusammen mit A. Mannessier. Polemik gegen Walden).

[3] *Z. anorg. Chem.* **74** (1911), 310—316. Siehe auch seine erste Mitteilung, ebend. **68** (1910), 302.

Börnsteinschen Tabellen gefunden und bedauert, daß Oddo viele Jahre hindurch keine Gelegenheit genommen habe, diesen Irrtum aufzuklären. Das ist jedoch durchaus unrichtig. Das Referat des Chem. Zentralblattes gibt nämlich die Angaben von Oddo ganz getreu wieder. Es heißt dort: „Verf. bereitet das $POCl_3$ nach der Methode von Dervin durch Einwirkung von etwas überschüssigem Kaliumchlorat auf Phosphortrichlorid, wobei sich das Ende der Reaktion, bzw. die Bildung von P_2O_5 gemäß der Gleichung:

$$2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$$

am Auftreten von Chlor erkennen läßt. Man destilliert und leitet durch das event. noch gelb gefärbte $POCl_3$ einen trockenen Luftstrom bis zur Entfärbung, worauf man es noch einmal einer Destillation, Sdp. 107—108°, oder fraktionierten Kristallisationen unterwirft und erhält so ein bei 1.782° gut kristallisierendes Produkt."

Es wird hier also nicht behauptet, daß durch den bezeichneten Darstellungs- und Reinigungsprozeß ein absolutes Lösungsmittel erhalten wurde; es wird vielmehr nur das Lösungsmittel beschrieben wie es sich nach dem erzielten Reinigungsgrade für kryoskopische Zwecke als geeignet erwies. Nur in dem speziellen Falle des Schwefelsäure- und des Dischwefelsäureanhydrids (4. Mitteilung) war die absolute Entwässerung des Lösungsmittels notwendig, die Oddo mit der von ihm angegebenen Methode erzielte, die ihm die Lösung des Problems gestattete. In dem Referat dieser Arbeit, in demselben Bande des Zentralblattes S. 969, liest man: „um das Lösungsmittel vollständig zu entwässern usw.".

Weder Oddo noch die Referenten des Chem. Zentralblattes haben sich also in der Beurteilung des Zustandes des Lösungsmittels getäuscht, nämlich darin, daß das bei der Entwässerung erhaltene Produkt noch nicht als absolut angesehen werden durfte.

Was den Fehler in den Tabellen von Landolt betrifft, so kann man von einem Autor bei der Abfassung einer Abhandlung kaum erwarten, daß er alle möglichen Mißverständnisse, die der Leser begehen kann, voraussieht. Allerdings ist der in den Tabellen für den Schmelzpunkt angegebene Wert 1.782, wenn er auch nicht auf einem direkten Irrtum beruht, geeignet, Mißverständnisse hervorzurufen, die sich aber durch das Zurückgehen auf die Originalabhandlung hätten leicht vermeiden lassen.

Unverständlich ist es auch, daß Walden seine Verwunderung darüber ausspricht, warum Oddo, obwohl er wußte, daß das auf die

oben bezeichnete Weise dargestellte und gereinigte Phosphoroxychlorid noch Hydrate enthielt, nicht daran gedacht habe es vollständig mit Phosphorsäureanhydrid zu entwässern. Die oben wiedergegebene Gleichung zeigt doch, daß sich dieses Anhydrid während der Darstellung des Oxychlorids bildet; andererseits ist Phosphoroxychlorid selbst ein Chloranhydrid, von dem man bisher als charakteristisch annahm, daß es mit Hydraten unter Bildung eines Sauerstoffanhydrids reagiere. Oddo[1] war daher damals wie auch heute der Meinung, daß der niedrige Erstarrungspunkt und die gummiartigen Abscheidungen, die sich bei längerem Stehen absetzten, und die mit einer gewissen Erhöhung des ersteren verbunden sind, nicht so sehr nur der Anwesenheit von Hydraten, als der Bildung anderer Produkte zuzuschreiben seien, die sich bei der Reinigung nicht isolieren ließen.

Noch weniger begründet ist das Befremden Waldens darüber, daß Oddo ein nicht gänzlich absolutes Lösungsmittel für die Zwecke der Kryoskopie überhaupt benutzt hat. Tatsächlich ist es aber gar nicht notwendig, für kryoskopische Zwecke so strenge Anforderungen an das Lösungsmittel zu stellen oder wenigstens doch nur in gewissen Ausnahmefällen wie bei den oben erwähnten Schwefelsäureanhydriden. Wäre man aber der Meinung, daß eine absolute Entwässerung nötig sei, so dürfte gerade Walden am wenigsten berechtigt sein, hierauf zu bestehen. Denn Walden[2] studierte ungefähr gleichzeitig mit Oddo ebenfalls das Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel, jedoch mittels der elektrischen Leitfähigkeit; hierfür reinigte er das Handelsprodukt nur durch Destillation! „Frisch destilliertes, bei obiger Temperatur übergegangenes Phosphoroxychlorid usw.“

Der niedrige Siedepunkt, der sich an der zitierten Stelle findet, 105.8° im Durchschnitt bei 753 mm) zeigt, daß eine kleine Quantität Chlorwasserstoffsäure in Lösung geblieben war, das das Phosphoroxychlorid dissoziiert, wie auch in dieser Arbeit gezeigt werden wird. Walden scheint dies nicht bemerkt zu haben und benutzt es für seine Leitfähigkeitsbestimmungen sowohl des Lösungsmittels selbst als der Lösungen dreier Salze und einer Säure. Es ist kein Wunder, wenn diese Säure — die Tribromessigsäure — sich als nicht dissoziiert erwies. Es ist doch bekannt, daß gerade bei Leitfähigkeitsbestimmungen die höchste Reinheit des Lösungsmittels erforderlich

---

[1] *Rend. Linc.* **1901**, 454 und *Gazz. chim. ital.* **1901**, 138.

[2] *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 212.

ist, weil die Methode unvergleichlich viel empfindlicher ist als die kryoskopische.

Es ist ferner nicht richtig, wenn WALDEN behauptet, man könne das Phosphoroxychlorid mit dem Erstarrungspunkt 1.25° leicht erhalten, um es dann nach Belieben als Lösungsmittel zu verwenden. Wir haben wiederholt versucht es in 12stündiger oder auch noch längerer ununterbrochener Arbeitsdauer zu erhalten. Man ging von etwa 400 g eines Produktes aus, das am Tage zuvor 2 Stunden und länger über Phosphorpentoxyd in einem trockenen Luft- oder Kohlensäurestrom getrocknet war; zur größeren Sicherheit wurde diese Operation am Versuchstage noch 1 Stunde unter denselben Bedingungen wiederholt.

Wenn man nach 4 oder 5 oder noch mehr partiellen Kristallisationen, je nach der Menge der abgesaugten Laugen, zum Erstarrungspunkt 1.15—1.18° gelangt war und nun den Schmelzpunkt weiter erhöhen wollte, so fiel derselbe fast immer anstatt zu steigen, ohne daß dabei Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert wurde, und nur in 2 von 8 solchen Darstellungen, inbegriffen die der vorigen Arbeit, von denen stets zahlreiche kryoskopische Bestimmungen ausgeführt wurden, überschritt man die Temperatur von +1.25°.[1]

[1] Der von uns benutzte Apparat entspricht dem von HANTZSCH in seiner ersten Arbeit über die absolute Schwefelsäure als Lösungsmittel beschriebenen. (*Zeitschr. phys. Chem.* **61**, 266.) Derselbe eignet sich zwar für den von HANTZSCH bestimmten Zweck nicht, wie in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung von ODDO gezeigt werden wird, doch ist er sehr praktisch zur Darstellung gewisser Mengen des absoluten Lösungsmittels und in unserem Falle besonders dann, wenn man den Rührer anstatt aus Hartgummi aus Glas konstruiert und aus dem seitlichen Ansatzrohr den flüssig gebliebenen Anteil absaugt. Gleichzeitig mit diesem Apparat haben wir noch einen Kolben von $^2/_3$ l Inhalt benutzt, dessen Boden zu einer Verengerung ausgeblasen war, um besser absaugen, das Thermometergefäß mit dem vertikalen Rührer tief einführen und so die Operation auch fortführen zu können wenn das Volumen klein geworden war. Der Platindraht des Rührers führte in diesem Falle durch ein im Verschlußstopfen angebrachtes, Glasstaub und Phosphorpentoxyd enthaltendes Rohr. Wenn das Volumen der Flüssigkeit klein geworden war, so wurde zur Fortsetzung der Fraktionierung die Flüssigkeit in ein kryoskopisches Gefäß abdekantiert, das demnächst von G. ODDO beschrieben werden wird.

Wir wollen von den jetzt ausgeführten 4 Versuchen nur den letzten beschreiben, abgesehen von den aus der vorhergehenden Arbeit stammenden, die hier auch noch nicht sämtlich wiedergegeben worden sind.

Das angewandte $POCl_3$ stammte von den früheren Versuchen. Obwohl es mehrfach über P_2O_5 getrocknet worden war, so ließ man es doch noch 3 Stunden lang im Kohlensäurestrom trocknen und destillierte unter Beseitigung

Man gelangte dann plötzlich zu dem Maximum +1.37, wie in der ersten Arbeit angegeben, oder zu 1.38, wie wir jetzt fanden; dann trat wieder Erniedrigung ein und bei den folgenden Bestimmungen konnte der hohe Wert mit oder ohne Dekantation nicht wieder erhalten werden. Ob es sich hier um zwei dimorphe Formen handelt, wagen wir nicht zu entscheiden, da es uns bei unseren zahlreichen Versuchen nicht geglückt ist die zweite Form willkürlich zu erhalten, die dann ausnahmsweise als weniger stabile Form einen höheren Schmelzpunkt haben würde.

WALDEN stimmt darin mit uns überein, daß dieses Maximum nicht beständig ist und sucht diese von uns zuerst beobachtete interessante Erscheinung zu erklären, indem er, nicht wie wir, eine langsame Umwandlung der monomolekularen Form in die dimolekulare oder umgekehrt annimmt:

$$2\,POCl_3 \rightleftarrows (POCl_3)_2,$$

sondern eine der folgenden Reaktionen:

$$2\,POCl_3 \longrightarrow PO_2Cl + PCl_5 \text{ oder } POCl_3 \longrightarrow P_2O_3Cl_4 + PCl_5$$
$$\text{oder } POCl_3 + PO_2Cl \longrightarrow P_2O_3Cl_4.$$

WALDEN benutzte nun trotz dieses Verhaltens ein Lösungsmittel, dessen Erstarrungspunkt sich von einem Moment zum anderen ändert. Wie kommt es nun, daß er jetzt unsere Beobachtung nicht berücksichtigt, nach der dem absoluten oder annähernd absoluten Lösungsmittel eine wesentlich höhere chlorierende Fähigkeit zukommt als dem nicht vollständig absoluten von ODDO und MANNESSIER benutzten, wenn er annimmt, daß Phosphorpentachlorid entstehen kann? Hieraus muß man schließen, daß die Zahlenangaben, mit Hilfe deren WALDEN den erhöhten Wert seiner Konstante aufrechtzuerhalten sucht, tatsächlich jeder Grundlage entbehren!

---

der ersten Fraktionen bei 107—108° über. Das so erhaltene Produkt erstarrte schnell bei 0.87°. Bei den aufeinander folgenden Kristallisationen, wobei man den flüssigen Anteil gut absaugte, erhielt man folgende Werte:

0.92° 1.10° 1.16° 1.18° 1.09°.

Die anderen Versuche ergaben dieselben Resultate, ausgenommen der oben erwähnte. Wenn das $POCl_3$ sich dem absoluten Zustande nähert, so bildet es sehr feine glasfarbige Nadeln, die federförmig oder spinngewebsartig angeordnet sind. Der Nullpunkt des Thermometers wurde zu Anfang und zu Ende der Versuche kontrolliert, und im Falle einer Differenz benutzte man den zuletzt erhaltenen Wert.

Bei seinen Untersuchungen über anorganische Lösungsmittel hat WALDEN bei der Wiederaufnahme des Studiums des Arsentribromids als Lösungsmittel in der Kryoskopie, das zuerst von TOLLOCKZO, dann von GARELLI und BASSANI bearbeitet worden war, von neuem die Konstante bestimmt, indem er als gelöste Substanzen Naphthalin, Diphenylmethan, Stilben, Anthracen und Arsenjodür anwandte; er erhielt hierbei folgende Mittelwerte für *K*: 178.3; 188.8; 190.6; 188.9; 196.2. Wie ersichtlich differiert die erste Zahl von der letzten um 17.9 Einheiten; folglich muß im einen oder im anderen Falle oder in beiden im umgekehrten Sinne irgend ein chemischer Vorgang störend eingegriffen haben. WALDEN hat dies jedoch nicht berücksichtigt und nicht untersucht ob nur der eine Wert zu verwerfen sei oder beide, sondern berechnet die Konstante als gewöhnliches arithmetisches Mittel aller fünf Werte, das durch einen Zufall dann ungefähr gleich wird dem Mittel aus den anderen drei Zahlen, die benachbarte Werte haben.

In derselben Weise verfährt WALDEN jetzt beim Phosphoroxychlorid; ohne zu untersuchen ob die von ihm benutzten Produkte tatsächlich mit dem Lösungsmittel reagieren, wird das Generalmittel aus stark voneinander abweichenden Mittelwerten abgeleitet.

Demgegenüber halten wir die Folgerungen, zu denen wir in unserer vorhergehenden Abhandlung gelangten, vollkommen aufrecht, mit der Einschränkung, daß das Maximum des Erstarrungspunktes, den man im allgemeinen mit großer Mühe nach mehreren fraktionierten Kristallisationen erreichen kann, bei 1.15—1.18° liegt. Es kommt allerdings vor, daß man plötzlich zu 1.37—1.38° gelangt; doch ist es uns nicht geglückt die Bedingungen zu finden, unter denen man diese Erhöhung willkürlich hervorrufen kann.

Phosphoroxychlorid läßt sich als Lösungsmittel in der Kryoskopie benutzen, wenn man es mit der von ODDO in seiner ersten Abhandlung beschriebenen Methode reinigt, die wir hier nach dem Referat des Chem. Zentralblattes wiedergegeben haben. Unter diesen Bedingungen bleibt die von ODDO berechnete kryoskopische Konstante 70 beständig. Trocknet man also das Handelsprodukt über Phosphorpentoxyd, destilliert es und sammelt das bei 107—108° übergehende, kristallisiert darauf zweimal fraktioniert, indem man die Laugen absaugt, so erhält man ungefähr die Hälfte des Ausgangsproduktes mit dem Erstarrungspunkt 0.4—0.9°; man bewahrt das Produkt von einer Bestimmung zur anderen auf. Als Konstante nimmt man nach dem Resultat unserer vorigen Arbeit

den Wert 72 an. Das von WALDEN empfohlene Oxychlorid vom Erstarrungspunkt 1.25 ist nicht als Lösungsmittel anwendbar, denn abgesehen von der Arbeit, von einigen hundert Gramm ausgehend, die für eine kryoskopische Bestimmung etwa genügende Menge des Oxychlorids mit dem hohen Schmelzpunkt darzustellen, ist das Produkt überdies unbeständig und ändert seinen Schmelzpunkt von einer Bestimmung zur anderen, und außerdem besitzt es eine stark chlorierende Wirkung.

Die von WALDEN gefundene Konstante 76.8 ist also als irrtümlich zurückzuweisen!

Wir möchten hiermit unsererseits die Polemik mit WALDEN als abgeschlossen betrachten, vorausgesetzt daß er nicht neue experimentelle Tatsachen beibringt, die wir dann zu prüfen hätten.

2. Verhalten der Säuren.

Über das interessante Verhalten der Säuren war bisher nichts bekannt, abgesehen von der irrtümlichen oben zitierten Angabe von WALDEN, betreffend die Tribromessigsäure. Es hat sich gezeigt, daß sämtliche von uns geprüften Säuren sich in Phosphoroxychlorid lösen und darin bei der Versuchstemperatur fast unverändert erhalten bleiben. Beweis dafür ist die Regelmäßigkeit des Ganges der Gefrierpunktsbestimmungen bei allen von uns studierten Lösungen, die noch deutlicher zutage tritt, wenn man die Differenzen der Zahlen in Rechnung zieht, was wir in allen Fällen getan haben, aber der Kürze wegen hier nicht wiedergeben. Ist die Säure während der Bestimmungen tatsächlich völlig wasserfrei, so bemerkt man niemals eine Entwickelung von HCl oder eine andere Erscheinung, die auf eine sich vollziehende Reaktion hinweist.

Das bei diesen Versuchen angewandte Oxychlorid wurde stets nach der von uns beschriebenen Methode dargestellt, so daß der Erstarrungspunkt zwischen 0.7° und 0.9° schwankte. Die benutzte Konstante war die von uns gefundene, also 72.

Das Phosphoroxychlorid verhält sich in verschiedener Weise zu den Säuren, je nach dem Grade ihrer Dissoziation in Wasser.

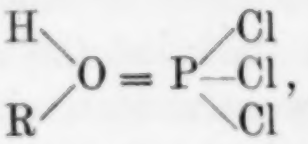
Diejenigen Säuren, welche in Wasser schwach ionisiert sind, wie die Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Benzoesäure, deren Dissoziationskonstanten K_w in Wasser bei 25° bzw. sind:[1]

[1] H. LUNDÉN, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge von F. B. AHRENS und W. HERZ, 1909.

1.86×10^{-5}; 1.34 bis 1.45×10^{-5}; 1.45 bis 1.75×10^{-5}; 6 bis 7.3×10^{-5}, werden in $POCl_3$ nicht nur nicht ionisiert, sondern sie zeigen sogar auch in verdünnter Lösung ein höheres Molekulargewicht als das normale und mit wachsender Konzentration steigt dasselbe noch. Von den drei Chloressigsäuren, deren Konstanten K_w in Wasser 1.55×10^{-3} (Mono), 5×10^{-3} (Di), 3×10^{-1} (Tri) sind, zeigt die erste bei stärkerer Verdünnung normale Werte, die mit der Konzentration, wenn auch nicht schnell, anwachsen; die zweite gibt ein wenig niedrigere Werte als dem einfachen Molekül zukommt; diese bleiben bei den verschiedenen Konzentrationen konstant und es ergibt sich eine elektrolytische Dissoziation von ungefähr 10%; die dritte zeigt im Vergleich zum normalen Molekulargewicht noch niedrigere Werte, sie ist daher stärker dissoziiert, nämlich zu etwa 12% bei einer Konzentration von etwa 3% und die Ionisation schreitet mit steigender Konzentration fort.

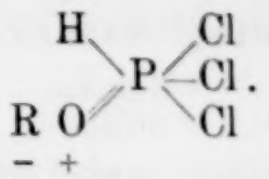
Ähnlich wird die o-Nitrobenzoesäure mit $K_w = 6.2$ bis 6.4×10^{-3} zu etwa 12% dissoziiert bei einer Konzentration von ungefähr $^1/_2\,\%$ und auch hier steigt die Ionisation mit wachsender Konzentration.

Die drei starken anorganischen Säuren erweisen sich als weitgehend dissoziiert; so steigt bei der Schwefelsäure die Ionisation etwas über 50%, eine Bestätigung einer früheren Feststellung von Oddo und G. Anelli,[1] nach der die Schwefelsäure im Phosphoroxychlorid das doppelte Molekül besitzt. Auch hier steigt die Dissoziation mit der Konzentration, wenn auch wenig, während sich bei der Salpetersäure eine solche Steigerung nicht feststellen läßt, weil man konzentriertere Lösungen, in denen eine Reaktion erfolgt, nicht herstellen kann. Will man dieses interessante Verhalten erklären, so kann man annehmen, daß das Phosphoroxychlorid eine Neigung zur Bildung von Oxoniumsalzen besitzt:



wo *R* irgend ein Säureradikal bedeutet; dieses Salz kann sich nur in Lösung bilden, weil der Überschuß von $POCl_3$ die Dissoziation des Moleküls zurückdrängt resp. verhindert. Andererseits werden diese Salze aber auch, ebenso wie die von Oddo studierten, im festen Zustande beständigen, durch das Phosphoroxychlorid in der Lösung teilweise ionisiert:

[1] *Gazz. chim. ital.* **1911** I, 552; *Chem.-Ztg.* **1911**, 837.



Die Fähigkeit zur Salzbildung beginnt nun bei den Säuren, deren Dissoziationskonstante ein wenig höher ist als die der Monochloressigsäure, nämlich als 1.55×10^{-3}. Die Ionisation solcher Säuren wächst mit der Konzentration der Lösung, weil gleichzeitig, nach dem Gesetz von GULDBERG und WAAGE die Möglichkeit zur Salzbildung wächst. Dagegen werden die Säuren mit niedrigerer Konstante als der angegebenen im Verlaufe der kryoskopischen Bestimmungen nicht merklich dissoziiert, sondern vielmehr durch das Phosphoroxychlorid zu komplexeren Molekülen kondensiert. Natürlich ist die Grenze nicht so streng, wie es nach den kryoskopischen Resultaten scheint, man gelangt vielmehr durch verschiedene Gleichgewichtsgrade hindurch von einem Zustande zum anderen und die kryoskopischen Zahlen lassen nur den unter den betreffenden Verhältnissen vorwiegenden Zustand erkennen. Im Falle der Dichloressigsäure, bei der mit wachsender Konzentration der Dissoziationsgrad annähernd konstant bleibt, kompensieren sich offenbar die beiden entgegengesetzt gerichteten Prozesse bei den verschiedenen Konzentrationen. Bei den anderen Säuren läßt sich das Vorwalten des einen oder des anderen aus der Molekulargröße und aus dem Variieren derselben mit der Konzentration ableiten.

Bei unseren Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

$M = 60$ Essigsäure

$POCl_3$	Säure	Konzentration	Gefrierpunktserniedrigung in °	M
20.1591	0.0524	0.259	0.254	73.4
—	1.1669	0.827	0.728	81.79
20.8575	0.1592	8.763	0.680	80.8
—	0.3715	1.781	1.441	88.98
—	0.6507	3.119	2.305	97.42
—	0.8367	4.010	2.833	101.91
19.5097	0.4334	2.221	1.796	89.0
—	0.8617	4.416	2.232	110.2
—	1.1988	6.143	4.250	122.2
25.8586	0.7325	2.832	2.150	94.9
—	1.4170	5.479	3.759	104.94
—	2.0942	0.097	5.251	111.02
—	2.4542	9.489	5.961	114.61
—	3.1273	12.092	7.281	119.56
—	3.8337	14.823	8.579	124.40

$M = 74$		Propionsäure		Siedep. 140°
$POCl_3$	Säure	Konzentration	Gefrierpunktserniedrigung in °	M
21.9851	0.1784	0.811	0.602	97.1
—	0.4237	1.926	1.242	111.6
—	0.7545	3.431	2.124	116.3
—	1.1458	5.210	3.040	123.3
—	1.5585	7.087	3.980	128.1
$M = 88$		n-Buttersäure.		Siedep. 163°
22.0785	0.1414	0.640	0.426	108.3
—	0.3810	1.725	0.951	130.6
—	0.7188	3.255	1.772	132.2
—	1.0916	4.943	2.553	136.6
$M = 122$		Benzoesäure.		
(Die Säure wurde zuerst durch Umkristallisieren, dann durch wiederholtes Sublimieren gereinigt. Sie ist wenig löslich in $POCl_3$).				
22.8627	0.1667	0.7291	0.378	139.0
—	0.4092	1.7897	0.832	154.8
$M = 94.45$		Monochloressigsäure.		
19.7609	0.1776	0.8987	0.683	94.7
—	0.5375	2.7199	2.067	94.74
—	0.8539	4.3210	3.066	101.47
—	1.3844	7.0055	4.492	112.26
$M = 128.9$		Dichloressigsäure.		
21.5296	0.1489	0.6920	0.430	115.9
—	0.5301	2.463	1.542	115.0
—	0.9153	4.252	2.612	117.2
—	1.3374	6.212	3.852	116.1
—	1.7381	8.073	4.952	117.3
$M = 163.3$		Trichloressigsäure.		
20.9197	0.1975	0.9441	0.476	142.9
—	1.1819	5.649	2.879	141.2
—	2.2763	10.880	5.820	134.6
$M = 167$		o-Nitrobenzoesäure.		
24.030	0.1074	0.447	0.221	145.8
—	0.3579	1.489	0.886	121.0
$M = 196$		Absolute Schwefelsäure.		
21.5638	0.2044	0.947	0.722	94.5
—	0.5165	2.394	1.832	94.8
—	0.9160	4.246	3.302	92.5
—	1.5122	7.010	5.442	92.7

$POCl_3$	Säure	Konzentration	Gefrierpunktserniedrigung in °	M
	$M = 63$	Salpetersäure.		
(Die Säure wurde am Morgen über Schwefelsäure destilliert und am Nachmittag verwendet).				
21.5316	0.2323	1.079	1.322	58.8
—	0.6865	3.188	3.844	59.7
	$M = 82$	Phosphorige Säure.		
21.6570	0.1650	0.762	0.814	67.4

Phosphorsäure trat mit dem Lösungsmittel während der Bestimmung in Reaktion, Jodsäure und Oxalsäure sind in $POCl_3$ nur sehr wenig löslich.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, August 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1912.

Über Molybdänsäureaquate und einigey Polmolybdänate.

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysalze. VII. Mitteilung.)

Von

Arthur Rosenheim und Josua Felix.

Teilweise nach Versuchen von J. Pinsker.

Aus den Versuchen von A. Rosenheim und F. Kohn[1] hatte sich in Übereinstimmung mit Untersuchungen von H. Copaux[2] ergeben, daß die sogenannten Metawolframate Heteropolysalze seien, die im komplexen Anion Wasser enthalten, und in der weiteren Diskussion über diesen Befund stellte Copaux für dieselben die Formel $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$ auf, durch die die Analogie dieser Wolframsäureaquate mit den übrigen Heteropolysalzen und Säuren nach der von Rosenheim vertretenen Formulierung einen glücklichen Ausdruck fand. Es fragte sich nun, ob für die singuläre Stellung der Wolframsäureaquate unter den Polywolframaten bei den Verbindungen anderer Metallsäuren sich ein Analogon würde finden lassen, d. h. ob es noch andere Heteropolysalze gäbe, die als Zentralmolekül des Anions Wasser enthielten. Diese Frage ist für die Systematik der Komplexverbindungen nicht unwichtig, um die an und für sich sehr wahrscheinliche Annahme zu stützen, daß das Wasser vermöges eines amphoteren Charakters ebenso geneigt ist komplexe Anionen zu bilden, wie es ja als Bestandteil sehr vieler komplexer Kationen schon lange bekannt ist.

Unter den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Reihen von Polymolybdänaten nehmen, wie aus dem qualitativen Verhalten hervorgeht, die Oktomolybdänate $R_2O.8MoO_3.xH_2O$ offenbar eine ähnliche Sonderstellung ein, wie die Metawolframate unter den Polywolframaten. Die Oktomolybdänate, die zuerst F. Ullik[3] eingehend untersuchte, zeichnen sich durch große Kristallisationsfähigkeit aus; ihre ziemlich kristallwasserreichen Salze kristallisieren größtenteils isomorph. Die Erdalkalisalze sind leicht löslich in Wasser, während

[1] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 247.

[2] *Ann. chim. phys.* [3] **17**, 477.

[3] *Lieb. Ann.* **144** (1867), 320.

die Erdalkalisalze aller anderen bisher bekannten Sättigungsstufen der Polymolybdänate amorph und wasserunlöslich sind. Dieser Unterschied spricht dafür, daß die Oktomolybdänate analog wie die Metawolframate ein von dem der übrigen Polymolybdänaten verschiedenes, beständiges komplexes Anion enthalten.

Zur Darstellung der Oktomolybdänate versetzt man die wässerigen Lösungen der normalen Molybdänate oder bei Anwendung der unlöslichen Erdalkalimolybdänate die wässerige Suspension derselben mit einer berechneten Menge Salzsäure und läßt bei gewöhnlicher Temperatur — bei höherer Temperatur treten, wie weiter unten gezeigt werden wird, leicht Umwandlungen in andere Polymolybdänate ein — kristallisieren. Statt dieser schon von Ullik angegebenen Darstellungsweise kann man wässerige Lösungen der normalen Molybdänate mit leicht löslichem Molybdänsäuredihydrat absättigen, ein Verfahren, das sich von dem ersteren natürlich nicht prinzipiell unterscheidet. Schwierigkeiten entstehen nur dann, wenn das Salz einer niedrigeren Sättigungsstufe sehr schwer löslich ist; so scheidet sich z. B. beim Zusatz von Säure zu Kaliummolybdänat sofort das fast unlösliche Kaliumtrimolybdänat ab, das nicht mehr in das Oktomolybdänat überzuführen ist. In diesem Falle stellt man eine Lösung des Tetramolybdänats her, die man mit Schwefeldioxyd sättigt.[1] Beim Einengen über Schwefelsäure erhält man aus dieser Lösung das Kaliumoktomolybdänat.

Zur Analyse der Verbindungen wurde durch vorsichtiges Verglühen eines Teiles eine Wasserbestimmung ausgeführt. Bei starkem Erhitzen geben die Oktomolybdänate Molybdäntrioxyd ab. In einem anderen Teile wurde durch alkalimetrische Titration unter Anwendung von Phenolphtalein der Gehalt an freier Molybdänsäure ermittelt. Da Molybdänsäure sich alkalimetrisch bis zu neutralem Molybdänat Na_2MoO_4 titrieren läßt, so konnte aus diesen beiden Bestimmungen in einfachster Weise die Zusammensetzung der Salze berechnet werden. Von der Reinheit der Verbindungen kann man sich leicht qualitativ durch das Verhalten der Lösungen gegen Bariumchlorid überzeugen, da das Oktomolybdänatanion wie oben angeführt, ein lösliches Bariumsalz bildet, das sich von allen anderen in Wasser unlöslichen Bariumpolymolybdänaten unterscheidet.

Die Analysen der dargestellten, schon bekannten Salze hatten die folgenden Ergebnisse:

[1] A. Rosenheim, *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 180.

$Na_2Mo_8O_{25}.17H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Na_2MoO_4	13.56	13.33	13.17 %
MoO_3	66.30	66.48	66.59
H_2O	20.13	20.19	20.24

$K_2Mo_8O_{25}.13H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2MoO_4	16.08	16.06	16.01 %
MoO_3	68.12	68.48	68.27
H_2O	15.81	15.46	15.72

$(NH_4)_2Mo_8O_{25}.16H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	3.48	3.54	3.56 %
MoO_3	77.21	77.14	77.32
H_2O	19.30	19.32	19.12

$BaMo_8O_{25}.18H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$BaMoO_4$	18.24	18.28	18.18 %
MoO_3	61.86	61.97	61.73
H_2O	19.90	19.75	20.19

$CaMo_8O_{25}.18H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$CaMoO_4$	13.06	13.13	13.09 %
MoO_3	65.78	65.67	65.96
H_2O	21.15	21.20	20.95

Der Kristallwassergehalt der Salze ist mit Ausnahme des Kaliumsalzes annähernd gleich. Beim Entwässern der Verbindung tritt auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Umwandlung in andere Polymolybdänate ein. Die Konstitutionswasserbestimmungen konnten daher hier, zum Unterschied von den Metawolframaten keinen direkten Aufschluß über die Struktur geben.

Das Natriumsalz kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in großen klaren monoklinen[1] Kristallen, die bei niederer Temperatur, etwa 0°, unbegrenzt haltbar sind, jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon Ullik beobachtete, bald undurchsichtig und rissig werden. Zugleich wird die vorher leicht lösliche Verbindung schwer löslich; laugt man mit Wasser aus, so besteht der Rückstand

[1] Groth, *Chem. Kristallograph.* **2**, 598.

aus sehr charakteristischen sechsseitigen mikroskopischen Säulen. Diese Verbindung ist ein Natriumdekamolybdänat:

$$Na_2Mo_{10}O_{31}.6H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Na_2MoO_4	12.80	12.72	13.09 %
MoO_3	80.50	80.11	80.22
H_2O	6.70	7.17	6.87

Dieselbe Verbindung erhält man beim anhaltenden Kochen der klaren wässerigen Lösung des Oktomolybdänats. Die Lösung nimmt nahe bei ihrem Siedepunkt zunächst eine deutlich gelbe Färbung an, dann trübt sie sich nach einiger Zeit und ergibt eine Abscheidung der sechsseitigen mikroskopischen Säulen.

Die schnelle Umlagerung des Oktomolybdänats in ein Dekamolybdänat ließen es von vornherein aussichtslos erscheinen, durch Konstitutionswasserbestimmungen Aufschluß über die Konstitution der Oktomolybdänate zu erhalten. Die Bestimmungen des Leitvermögens der wässerigen Lösungen des Natriumsalzes führten jedoch zum Ziele.

Diese Messung des äquivalenten Leitvermögens der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Lösungen bei 25° hatten das in folgender Tabelle 1 angeführte Ergebnis. Es wurden zwei verschiedene Lösungen untersucht. Die Messungen wurden mit der üblichen KOHLRAUSCH-OSTWALDschen Apparatur ausgeführt und sind in reziproken Ohm berechnet.

Tabelle 1.

Äquivalentes Leitvermögen von $^1/_2\,(Na_2Mo_8O_{25}.17H_2O)$.

v	16	32	64	128	256	512	1024
$k_1 \cdot 10^3$	92.51	64.60	47.62	28.70	15.50	8.16	4.20
λ_1	148.0	206.6	304.8	367.4	396.7	417.9	430.1
$k_2 \cdot 10^3$	90.53	61.55	47.43	27.30	14.77	7.94	4.01
λ_2	144.8	196.9	303.6	349.3	377.9	406.4	410.6

Diese Werte beweisen unzweifelhaft, daß, wenn der Annahme entsprechend ein Salz eines in wässeriger Lösung beständigen komplexen Anions vorliegt, dasselbe als ein saures Salz dieses Anions zu betrachten ist. Das starke Anwachsen der Werte für λ kann dann nur auf die Gegenwart von Wasserstoffionen zurückgeführt werden.

Um dies festzustellen und die wahre Basizität der Oktomolybdänate zu ermitteln, wurden einige Neutralisationskurven mit den Lösungen des Natriumsalzes aufgestellt.

Je 25 ccm von $^1/_{16}$- bzw. $^1/_{32}$-norm. Lösungen des Natriumsalzes wurden mit steigenden Mengen $^1/_{10}$- bzw. $^1/_2$-norm. NaOH-Lösung versetzt, das Gemisch auf 50 ccm mit Wasser verdünnt und das spezifische Leitvermögen bei 25° gemessen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2.

NaOH $^1/_{10\text{-}2}$-norm. auf 25 ccm $^1/_{16}$-norm. $Na_2Mo_8O_{25}$-Lösung in ccm	$k \cdot 10^3$	Mol. NaOH auf 1 Mol. $Na_2Mo_8O_{25}$
1	62.72	0.126
3	61.77	0.378
5	60.01	0.632
10	58.29	1.259
20	55.14	2.52
25	57.93	3.15
30	66.71	3.84
35	74 63	4.48
40	82.77	5.12
50	97.40	6.40

Tabelle 3.

NaOH $^1/_{10\text{-}2}$-norm. auf 25 ccm $^1/_{32}$-norm. $Na_2Mo_8O_{25}$-Lösung in ccm	$k \cdot 10^3$	Mol. NaOH auf 1 Mol. $Na_2Mo_8O_{25}$
0	47.08	0
1.5	44.18	0.378
3	39.98	0.756
5	34.11	1.260
6	32.83	1.512
7	29.67	1.764
8	30.18	2.015
9	30.30	2.267
10	31.52	2.519
12	33.32	3.023
14	35.50	3.525

Die erste Reihe hat nur orientierenden Wert und zeigt, daß ein Umkehrpunkt in der Neutralisationskurve zwischen dem Zusatz von 1.25 bis 3 Mol. NaOH auf 1 Mol. $Na_2Mo_8O_{25}$ liegt. Die zweite genauere Messungsreihe ergibt, daß dieser Umkehrpunkt ziemlich scharf bei dem Verhältnis $2NaOH : Na_2Mo_8O_{25}$ liegt. Es

folgt hieraus, daß die Oktomolybdänate ionisierbare Wasserstoffatome enthalten, daß sie sauere Tetramolybdänate sind, die bei der Neutralisation nach der Gleichung

$$NaHMo_4O_{13} + NaOH = Na_2Mo_4O_{13} + H_2O$$

in neutrale Tetramolybdänate übergehen. Diese Tetramolybdänate sind nun vollständige Analoga der Metawolframate, deren Auffassung als Heteropolysalze, und zwar als Wolframsäureaquate nach den oben zitierten Untersuchungen von COPAUX sowie von ROSENHEIM und KOHN gegeben ist.

Um nun festzustellen, ob die Lösung von $NaHMo_4O_{13} + NaOH$ sich wie die eines Neutralsalzes eines komplexen Anions verhielt, wurde das äquivalente Leitvermögen derselben gemessen. In der folgenden Tabelle 4 sind die erhaltenen Werte angegeben und mit den von SOBOLEW[1] für Natriummetawolframat bestimmten verglichen. Die letzteren sind aus der Originalarbeit durch Multiplikation mit 1.07 auf die Quecksilbereinheit umgerechnet.

Tabelle 4.

Äquivalentes Leitvermögen von $Na_2W_4O_{13}$ und $Na_2Mo_4O_{13}$ bei 25°.

v	32	64	128	356	512	1024
λ für $\frac{Na_2W_4O_{13}}{2}$	89.7	99.1	107.9	117.0	126.5	134.7
λ für $\frac{Na_2Mo_4O_{13}}{2}$	98.8	108.3	120.3	130.4	145.0	162.8

$\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ für $Na_2W_4O_{13} = 45.0$
$\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ für $Na_2Mo_4O_{13} = 64.0$.

Die Werte für das Molybdänat sind höher wie die für das Wolframat, wie es der sicherlich größeren Wanderungsgeschwindigkeit des komplexen Molybdänatanions entspricht. WALDEN[2] erhielt bei dem Vergleich des Leitvermögens von Na_2WO_4 und Na_2MoO_4 das analoge Ergebnis. Ferner ist $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ für $Na_2Mo_4O_{13}$ wesentlich höher wie für $Na_2W_4O_{13}$ und dies spricht für schwächere Komplexität des Molybdänatanions verglichen mit der des Metawolframatanions, für seine geringe Widerstandsfähigkeit gegen hydrolytische Einflüsse, eine Folgerung, die durch die weiteren Versuche bestätigt wurde.

Im übrigen beweisen die Werte aber unzweifelhaft die Analogie des Tetramolybdänats mit dem Metawolframat. Nimmt man für

[1] *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 37.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 529.

letzteres die oben angeführte Auffassung als *12*-Wolframsäureaquat an, so folgt daraus, daß die Tetramolybdänate als *12*-Molybdänsäureaquate mit der Formel $R'_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$ und die Oktomolybdänate als sauere Salze dieses komplexen Anions mit der Formel $R_3'H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$ zu belegen sind.

War diese Annahme für die Tetramolybdänate zutreffend, so mußten dieselben auf die Formel $R_2'Mo_4O_{13}$ berechnet 1 Mol Konstitutionswasser enthalten. Es wurden deshalb eine Reihe von Tetramolybdänaten dargestellt und auf ihren Konstitutionswassergehalt untersucht und es ergab sich, daß dieser tatsächlich genau der Formel $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$ entsprach. Mit Sicherheit bekannt ist bisher von kristallisierenden Tetramolybdänaten nur das von Ullik[1] beschriebene Natriumsalz $Na_2M_4O_{13}.6H_2O$.

Natriumsalz: Die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte wässerige Lösung von 1 Mol. $Na_2Mo_8O_{25}.17H_2O$ wurde mit 2 Mol. NaOH versetzt, wobei sie eine hellgelbe Farbe annimmt. Beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure scheiden sich aus der stark konzentrierten Lauge weiße Krusten mikroskopischer Kristalle ab. Das Salz ist in kaltem Wasser langsam, in warmem leicht mit schwach gelber Farbe löslich.

$Na_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6].21H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2MoO_4	26.34	26.32 %
MoO_3	55.25	54.62
H_2O	18.41	19.62
Wasserverlust bei 120° = $21H_2O$	16.11	16.40

Kaliumsalz: Versetzt man eine Lösung von Natriumoktomolybdänat mit Kaliumchloridlösung und erhitzt einige Minuten auf ca. 80°, so beginnt unter Gelbfärbung der Lösung die Abscheidung eines schweren mikrokristallinischen Niederschlages, der sich schnell vermehrt. Das Salz besteht aus kleinen durchsichtigen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und zersetzt sich mit siedendem Wasser unter Bildung unlöslichen, in seidenglänzenden Nadeln kristallisierenden Kaliumtrimolybdänats.

$K_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6].18H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
K_2MoO_4	29.90	29.76 %
MoO_3	54.28	54.15
H_2O	15.82	16.09
Wasserverlust bei 120° = $18H_2O$	13.62	13.56

[1] *Lieb. Ann.* 144 (1867), 325.

Bariumsalz: Durch Umsetzung einer Natriumoktomolybdänatlösung mit Bariumchlorid und Erwärmen der klaren Lösung erhält man die Verbindung als schweren mikrokristallinischen Niederschlag. Auch bei Behandlung von Bariumoktomolybdänat mit warmem Wasser bildet sich das Salz; die letztere Umwandlung beobachtete schon ULLIK, ohne jedoch die Verbindung zu identifizieren.

$$Ba_3H_4[H_2(Mo_2O_7)_6].12\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
$BaMoO_4$	36.26	36.11 %
MoO_3	52.74	52.34
H_2O	11.00	11.55
Wasserverlust bei $120^0 = 12\,H_2O$	8.76	8.62

Guanidiniumsalz: Bei Zusatz von Guanidiniumchloridlösung zu einer Lösung von Natriumoktomolybdänat scheidet sich das Salz sofort als fast unlöslicher weißer Niederschlag ab. Die lufttrockene Verbindung erleidet bei 120° keinen Gewichtsverlust, ist also wie das analoge Guanidiniummetawolframat[1] $(CN_3H_6)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$ kristallwasserfrei.

$$(CN_3H_6)_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6].$$

	Berechnet:	Gefunden:	
N	11.51	11.42	11.79 %
C	3.29	3.60	
H	1.92	2.26	
MoO_4	52.60	52.04	52.07

Diese Ergebnisse beweisen, daß die Auffassung der Tetramolybdänate als *12*-Molybdänsäureaquate, die den *12*-Wolframsäureaquaten analog konstituiert sind, berechtigt ist. Mithin sind die Oktomolybdänate sauere Salze desselben komplexen Anions, eine Reihe von Salzen für die es ein Analogon bei den Wolframsäureaquaten nicht gibt. Diese beiden Salzreihen sind zu den Heteropolysalzen zu zählen und sie unterscheiden sich von den Isopolymolybdänaten ebenso wie die Metawolframate von den Isopolywolframaten auch dadurch, daß ihre verdünnten wässerigen Lösungen Eiweißlösungen sehr stark koagulieren,[2] eine für Heteropolysäuren besonders charakteristische Reaktion.

[1] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 251.

[2] Siehe F. MYLIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 775.

Die oben angeführten Formeln für die Oktomolybdänate sind mithin nunmehr durch die folgenden zu ersetzen.

Statt	$Na_2Mo_8O_{25}.17H_2O$	$Na_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6].21H_2O$
„	$K_2Mo_8O_{25}.13H_2O$	$K_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6.15H_2O$
„	$(NH_4)_2Mo_8O_{25}.16H_2O$.	$(NH_4)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6].20H_2O$
„	$BaMo_8O_{25}.18H_2O$	$\left(\frac{Ba}{2}\right)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6].22H_2O$
„	$CaMo_8O_{25}.18H_2O$	$\left(\frac{Ca}{2}\right)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6].22H_2O$

Die Berechtigung dieser Formeln ließ sich, wie schon oben angeführt, hier nicht durch Konstitutionswasserbestimmungen beweisen, da diese saueren Molybdänsäureaquate schon bei gewöhnicher Temperatur ziemlich schnell, bei höherer Temperatur aber sofort unter Bildung von Dekamolybdänaten[1] sich zersetzten. Die Dekamolybdänate sind wahrscheinlich keine Heteropolysalze, sondern Isopolyverbindungen; die wässerigen Lösungen der sehr schwer löslichen Salze fällen Eiweißlösungen nur sehr wenig.

Man erhält diese Dekamolybdänate sehr leicht nach der Vorschrift von A. Rosenheim und J. Davidsohn,[2] wenn man eine Lösung von normalen Molybdänaten mit äquivalenten Mengen Chlorwasserstoffsäure versetzt und längere Zeit am besten in einer verschlossenen Flasche auf ungefähr 40° erwärmt. Sie scheiden sich dann als schwerlösliche mikrokristallinische Pulver, die aus sechsseitigen charakteristischen Säulen bestehen, ab. Außer dem schon oben beschriebenen Natriumsalze $Na_2Mo_{10}O_{31}.6H_2O$ wurden so das noch unbekannte Kalium- und Ammoniumsalz dargestellt.

$K_2Mo_{10}O_{31}.9H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2MoO_4	14.05	13.94	13.72 %
MoO_3	76.42	76.22	76.52
H_2O	9.55	9.84	9.76

$(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}.3H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	3.36	3.31	3.01 %
MoO_3	93.16	93.05	93.10
H_2O	3.49	3.64	3.89

[1] Neben Dekamolybdänaten bilden sich hierbei lösliche Molybdänsäureärmere Polymolybdänate. Dies läßt sich leicht dadurch nachweisen, daß beim Auslaugen der schwer löslichen Dekamolybdänate mit Wasser in der Lösung das Verhältnis von Alkalioxyd zu $MoO_3 > 1:10$ ist.

[2] *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 322.

Löslichkeitsbestimmungen dieser drei Alkalisalze in Wasser bei 100° ergaben folgende Werte:

100 g der Lösung enthalten bei 100° 0.842 g $Na_2Mo_{10}O_{31}$
„ „ „ „ „ „ 0.682 g $K_2Mo_{10}O_{31}$
„ „ „ „ „ „ 0.447 g $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}$

P. Klason[1] hat schon ein Ammoniumdekamolybdänat dargestellt, das sich von dem obigen Salz durch seine leichte Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Er gibt dieser Verbindung die Formel: $3NH_3.12MoO_3.12H_2O + 3MoO_3.8H_2O$, die zusammengezogen der Formel $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}.12H_2O$ entsprechen würde. Versetzt man seinen Angaben entsprechend eine konzentrierte wässerige Lösung von käuflichem Ammoniummolybdänat am besten unter Eiskühlung mit einer äquivalenten Menge von $^1/_1$-norm. Salzsäure oder auch einem Überschuß derselben, so scheidet sich schnell ein schneeweißer Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Prismen ab. Unsere Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu einer Formel mit höherem Wassergehalt als ihn Klason angegeben hat.

$(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}.19H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	2.83	2.70	2.73 %
MoO_3	78.52	78.76	78.63
H_2O	18.65	18.54	18.64

Trägt man das Salz in heißes Wasser ein, so löst es sich momentan auf; erwärmt man aber einen Überschuß des Salzes allmählich mit Wasser, so findet eine Umwandlung in das schwer lösliche Ammoniumdekamolybdänat statt. Diese Umwandlung, die schon Klason beobachtet hat und die bei 100° schnell verläuft, konnte auch durch Löslichkeitsbestimmungen des löslichen Ammoniumdekamolybdänates bei 25° nachgewiesen werden, die folgende Werte ergaben:

100 g Lösung enthielten nach 6 Stunden bei 25° 6.01 g $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}$
„ „ „ „ 16 „ „ „ 2.30 g „ „ „
„ „ „ „ 20 „ „ „ 0.33 g „ „ „
„ „ „ „ 30 „ „ „ 0.33 g „ „ „
„ „ „ „ 40 „ „ „ 0.38 g „ „ „

Nach 20 Stunden war die Löslichkeit die des schwer löslichen Ammoniumdekamolybdänats, und die Analyse des Bodenkörpers, der

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 157.

aus den charakteristischen sechsseitigen Säulen bestand, bestätigte diesen Befund. Dieselbe führte zu Werten, die mit den von KLASON erhaltenen ganz übereinstimmen; er gibt der Verbindung die Formel: $3NH_3.15MoO_3.6H_2O$.

$$(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}.3H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:		KLASON:
$(NH_4)_2O$	3.36	3.18	3.14	3.18 %
MoO_3	93.16	92.84	93.09	92.66
H_2O	3.49	3.88		

Ganz ebenso, wie das lösliche Ammoniumdekamolybdänat erhält man lösliche Kalium- und Natriumdekamolybdänate, wenn man zu konzentrierten wässerigen Lösungen der normalen Molybdänate unter Eiskühlung mehr als die äquivalente Menge Salzsäure setzt. Das Kaliumsalz scheidet sich sofort in mikroskopischen sechseckigen Prismen, das Natriumsalz nach Einengen über Schwefelsäure als undeutlich kristallinisches Pulver ab. Die Lösungen dieser Salze verhalten sich beim Erwärmen wie die des Ammoniumsalzes: sie scheiden die unlöslichen Dekamolybdänate ab, die am mikroskopischen Bilde leicht kenntlich sind.

$$K_2Mo_{10}O_{31}.15H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2MoO_4	13.19	13.50 %	
MoO_3	71.85	71.60	71.40
H_2O	14.95	14.86	15.15

$$Na_2Mo_{10}O_{31}.22H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Na_2MoO_4	10.85	10.48 %	
MoO_3	68.28	68.66	68.77
H_2O	20.86	20.91	20.71

In welchen Beziehungen diese beiden Reihen von Dekamolybdänaten zueinander stehen, läßt sich, bevor die Konstitutionsanschauungen über die Isopolysalze nicht besser fundiert sind als bisher, nicht sicher sagen. Es ist unwahrscheinlich, daß verschiedene Hydrate derselben Salzreihe vorliegen; denn die Umwandlung der löslichen in die schwer löslichen Verbindungen ist nach den bisherigen Versuchen nicht reversibel. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß die beiden Salzreihen im Verhältnis der Isomerie oder Polymerie zueinander stehen, eine Annahme, die bis auf weiteres nur als Vermutung betrachtet werden kann.

Um die Analogie der Molybdänsäureaquate mit den Wolframsäureaquaten (Metawolframaten) zu vervollständigen, war es wünschenswert, die freie Molybdänsäureaquosäure in Substanz zu isolieren. Ullik[1] will eine freie Tetramolybdänsäure durch Zersetzung des oktmolybdänsauren Bariums mit Schwefelsäure und Einengen über Schwefelsäure als glasige Masse erhalten haben; doch ist dieses Produkt unseren heutigen Kenntnissen nach sicherlich kolloidale Molybdänsäure.[2] Versuche, die freie Säure nach dem sonst für Heteropolysäuren anwendbaren Drechselschen Verfahren, durch Ausschütteln einer konzentrierten wässerigen Lösung eines Salzes mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Äther darzustellen, verliefen ergebnislos. Es bildet sich hier nicht wie bei den anderen Heteropolysäuren neben der ätherischen und wässerigen die dritte ölige Schicht einer Ätherverbindung der freien Säure, aus der dieselbe leicht isolierbar ist. Bei Anwendung der Schwefelsäure zum Ansäuern wurde nichts in dem Äther gelöst; bei Anwendung von Salzsäure nahm der Äther allerdings eine gelbe Färbung an und hinterließ beim schnellen Verdunsten große Mengen weißer zerfließlicher Nadeln. Diese bestanden jedoch nur aus der bekannten Verbindung des Molybdäntrioxyds mit Salzsäure $MoO_3(HCl)_2$ die wechselnde Menge Äther gebunden enthielt. Nach dem Vertreiben der Salzsäure und des Äthers im Vakuum blieb unlösliches Molybdäntrioxyd zurück. Es gelang also nicht die freie Molybdänsäureaquosäure darzustellen.

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich:

1. Die Oktomolybdänate sind sauere Salze einer *12*-Molybdänsäureaquosäure, deren Neutralsalze die Tetramolybdänate sind. Die letzteren sind vollständige Analoga der *12*-Wolframsäureaquate (Metawolframate). Die freie Molybdänsäureaquosäure konnte nicht dargestellt werden.

2. Die Oktomolybdänate zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von schwer löslichen Dekamolybdänaten, die zum Unterschied von den ersteren zu den Isopolysalzen zu zählen sind.

3. Neben den schwer löslichen Dekamolybdänaten gibt es noch eine Reihe leicht löslicher Dekamolybdänate, die bei höherer Temperatur in die schwer löslichen Verbindungen übergehen. Beide

---

[1] l. c.

[2] A. Rosenheim und J. Davidsohn, *Z. anorg. Chem.* **37**, 314.

Salzreihen stehen vermutlich im Verhältnis der Isomerie oder Polymerie zueinander.

Nach Vollendung dieser Abhandlung erschien eine Arbeit von G. Wempe: „Beiträge zur Kenntnis der Molybdate".[1] In derselben sind eine Reihe von Tetramolybdänaten, darunter auch einige der oben beschriebenen erstmalig dargestellt; doch geben diese Resultate keine Veranlassung, unsere Versuche in irgend einem Punkte zu revidieren.

[1] *Z. anorg. Chem.* **78** (1912), 298.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 7. November 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1912.

Über die Salze der seltenen Erden mit den Oxykarbonsäuren.

I. Mitteilung.

Über die Glykolate oder seltenen Erden.

Von

G. Jantsch und A. Grünkraut.

Vermöge der außerordentlichen Ähnlichkeit in den Eigenschaften ihrer Verbindungen lassen sich die seltenen Erden aus ihren natürlichen Gemischen nur sehr schwer und oft auch nur unvollkommen in reiner Form gewinnen. Wir verfügen über keine Verfahren, die eine quantitative Trennung der einzelnen Elemente voneinander gestatten, und die bis jetzt bekannten Methoden zur Scheidung der seltenen Erden sind, mit alleiniger Ausnahme für das Cer, sehr langwierig und zeitraubend.

Die angewandten Verfahren gründen sich entweder auf eine Trennung nach der Basizität der seltenen Erden oder auf eine Trennung nach der Löslichkeit ihrer Salze. Besonders sind es die modernen Methoden der Trennung nach der Löslichkeit, welche in Form der fraktionierten Kristallisation angewandt werden, deren man sich heute mit gutem Erfolge zur Scheidung der Rohgemische bedient. Aber auch die basischen Verfahren haben sich speziell bei der Trennung der Yttererden gut bewährt.

Von Salzen, die sich mit Erfolg zur fraktionierten Kristallisation eignen, sind hauptsächlich folgende zu nennen: die Doppelnitrate,[1] die Nitrate,[2] die Äthylsulfate[3] und die Bromate.[4] Da sich aber

---

[1] E. Demarcay, *Compt. rend.* **130** (1900), 1019; **130** (1900), 1185 u. **131** (1900), 343. — G. P. Drossbach, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2826. — W. Muthmann und L. Weiss, *Lieb. Ann.* **331** (1904) 1. — H. Lacombe, *Bull. Soc. Chim. Paris* (3) **31** (1904), 570. — G. Urbain, *Journ. Chim. Phys. Genève* **4** (1906), 324. — C. Auer v. Welsbach, *Wiener Monatshefte* **6** (1885), 477. — G. Jantsch, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 303.

[2] E. Demarcay, *Compt. rend.* **122** (1896), 728. — G. Urbain, *Compt. rend.* **139** (1904), 736; *Journ. Chim. Phys. Genève* **4** (1906).

[3] G. Urbain, *Compt. rend.* **126** (1898), 855; **127** (1898) 107; *Bull. Soc. Chim. Paris* (3) **19** (1898), 381; *Ann. Chim. Phys.* **19** (1901), 184.

[4] C. James, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 182; **30** (1908), 979; **32** (1910), 874; **33** (1911), 1332; **34** (1912), 757.

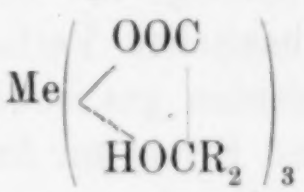
diese Verbindungen, wie zum Beispiel die Doppelnitrate bei den einzelnen Erdelementen, voneinander nur durch relativ geringe Unterschiede in der Löslichkeit differenzieren, so verläuft eben der Trennungsprozeß ziemlich langsam. Es schien deshalb geboten, nach anderen Verbindungen zu suchen, bei denen größere Unterschiede in den Eigenschaften auftreten.

Die Erfahrungen der letzten Jahre haben gelehrt, daß sich zur Scheidung nahe verwandter Elemente voneinander besonders gut deren innere Metallkomplexsalze eignen, also Verbindungen, bei welchen nach der Definition von H. Ley das Metallatom gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen an eine Molekülkomponente gekettet ist. Solche Verbindungen finden schon häufig in der analytischen Chemie Anwendung.

Es lag darum nahe, auch bei den seltenen Erden innere Komplexsalze darzustellen und deren Eigenschaften zu studieren, um, falls sich bei den gleichen Salzen der einzelnen Elemente Unterschiede ergeben, dieselben zu Trennungszwecken heranzuziehen.

Zur Bildung von inneren Komplexsalzen mußten sich nach allen Erfahrungen hier die Salze der Oxykarbonsäuren besonders gut eignen. Daß die Oxykarbonsäuren überhaupt innere Komplexsalze bilden, hat vor einiger Zeit H. Ley[1] zeigen können.

Wir haben uns zunächst den Salzen der seltenen Erden mit den α-Oxykarbonsäuren zugewandt, also Verbindungen, denen nach unseren Anschauungen die allgemeine Formel



zukommen mußte. Und zwar haben wir vorerst den einfachsten Fall studiert, nämlich die Salze der Glykolsäure. Über dieselben wollen wir jetzt berichten.

Da uns nur einige seltene Erdoxyde in vollkommen reiner Form zur Verfügung standen, so haben wir nur von diesen die Glykolate dargestellt. Diesen Salzen entsprechen folgende Formeln:

$La(C_2H_3O_3)_3$	$Sm(C_2H_3O_3)_3$
$Pr_2(C_2H_3O_3)_3$	$Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$
$Nd(C_2H_3O_3)_3$	$Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$

[1] H. Ley und O. Erler, *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 401. — H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, Leipzig 1911, S. 195.

Von denselben wurden das Samarium-[1] und das Yttriumglykolat[2] schon von C. James und seinen Schülern erhalten.

Die Glykolate der Ceriterdenelemente Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium kristallisieren in zu Krusten vereinigten harten Kristallkörnern, die Glykolate der Yttererdenelemente Gadolinium und Yttrium dagegen in feinen weichen Nadeln. Ferner kristallisieren die Ceriterdenglykolate wasserfrei, während die der Yttererden 2 Mol. Wasser enthalten. Es zeigt sich somit, daß auch bei den Glykolaten bezüglich der Kristallgestalt und des Wassergehalts ein Unterschied zwischen der Gruppe Ceriterdenelemente und der Gruppe der Yttererden besteht, ähnlich wie er auch bei anderen Verbindungen der seltenen Erden aufgefunden wurde.

Zur Charakterisierung der seltenen Erdglykolate als innere Komplexsalze konnte das Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien nicht herangezogen werden, denn infolge der ziemlich lockeren Nebenvalenzbindung des Metallatoms mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe verhielten sich diese Salze, wie ja auch zu erwarten war, gegenüber den üblichen Fällungsmitteln für die seltenen Erden durchaus normal.

Dagegen bot aber die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit ein Mittel um zu entscheiden, ob diese Glykolate als innere Komplexsalze aufzufassen sind oder nicht. Denn im Falle der Komplexsalzbildung mußten dieselben durch ein geringes elektrolytisches Leitvermögen ausgezeichnet sein. Wir haben deshalb das Äquivalentleitvermögen dieser Salze gemessen. Darüber gibt folgende Tabelle Auskunft.

$t = 25°$.

v	$La(C_2H_3O_3)_3$	$Pr(C_2H_3O_3)_3$	$Nd(C_2H_3O_3)_3$	$Sm(C_2H_3O_3)_3$	$Gd(C_2H_3O_3)_3 \cdot 2H_2O$	$Y(C_2H_3O_3)_3 \cdot 2H_2O$
	λ	λ	λ	λ	λ	λ
150	~	32.2	31.6	27.8	29.4	30.5
300	48.3	39.8	39.2	35.2	37.7	38.6
600	58.8	49.6	48.8	44.2	48.0	47.8
1200	70.3	57.5	58.4	54.1	58.5	58.2
2400	80.2	70.2	70.4	66.2	69.7	69.3
4800	90.6	84.4	85.1	81.3	82.7	82.9

[1] C. James, F. M. Hoben und C. H. Robinson, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 276.

[2] L. H. Pratt und C. James, ebenda **33** (1911), 1330.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, besitzen die Glykolate noch ein relativ großes Leitvermögen. Dies kommt aber wahrscheinlich daher, daß wir, vermöge der geringen Löslichkeit dieser Salze in großen Verdünnungen arbeiten mußten. Beim Gadoliniumglykolat, das bedeutend löslicher ist, lagen die Verhältnisse günstiger. Hier konnten wir schon bei 50 l Verdünnung messen.

$Gd(C_2H_3O_3)_2.2H_2O$

$t = 25°$

v	λ
50	19.7
100	26.2
200	33.6

Bei 50 l Verdünnung besitzt demnach das Gadoliniumglykolat nur ein geringes Leitvermögen.

Vergleicht man mit den Werten, die für das Äquivalent-Leitvermögen der Glykolate der seltenen Erden gefunden wurden, diejenigen die für das Äquivalent-Leitvermögen der entsprechenden Acetate ermittelt worden sind, so findet man bei den letzteren erheblich höhere Zahlen. So besitzt nach H. Ley[1] Lanthanacetat bei 25° gemessen folgendes Äquivalent-Leitvermögen:

$La(C_2H_3O_2)_3.1^1/_2H_2O$

$t = 25°$

v	λ
128	64.8
256	73.8
512	82.0
1024	89.5

und ganz ähnliche Werte wurden von Aufrecht[2] bei den Acetaten des Praseodyms und Neodyms erhalten.

Wir haben nun noch zum Vergleich das Äquivalent-Leitvermögen von Lanthanphenylacetat gemessen und dabei folgende Resultate erhalten:

$La(C_6H_5.CH_2.COO)_3.H_2O$

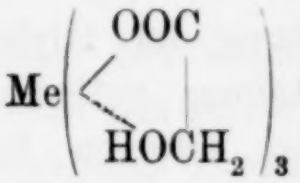
$t = 25°$

v	λ
300	70.4
600	80.7
1200	91.2
2400	102.3

[1] H. Ley, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 193.

[2] Aufrecht, Inaug.-Dissert., Berlin 1904.

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, besitzen somit Lanthanacetat und Lanthanphenylacetat annähernd gleiches Leitvermögen, trotzdem die Phenylessigsäure stärker dissoziiert ist als die Essigsäure. Andererseits kommt aber dem Lanthansalze der viel stärkeren Glykolsäure ein bedeutend geringeres Leitvermögen zu. Bedenkt man ferner noch, daß die Äquivalent-Leitfähigkeiten von Lanthanacetat und Lanthanphenylacetat ganz in der gleichen Größenordnung liegen mit denjenigen von Natriumacetat,[1] Natriumphenylacetat[2] und Natriumglykolat,[3] daß aber dagegen dem Lanthanglykolat und den Glykolaten der anderen seltenen Erdelemente ein bedeutend geringeres Äquivalent-Leitvermögen zukommt, so erscheint die Annahme, daß diese Salze als innere Komplexsalze aufzufassen sind, genügend gestützt. Den Glykolaten der seltenen Erden kommt somit folgende allgemeine Formel zu:



Daß die Glykolate überhaupt leiten, ist nicht überraschend, da ja, wie wir schon betont haben, die Nebenvalenzbindung des Metalls mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe eine ziemlich lockere ist.

Wir haben dann auch die Löslichkeit der Glykolate gemessen und dabei folgende Werte erhalten:

Löslichkeit der seltenen Erdglykolate.

In 1 l Wasser sind bei 20° gelöst:

	g Salz:	Moleküle Salz:
$La(C_2H_3O_3)_3$	3.328	0.9142×10^{-2}
$Ce(C_2H_3O_3)_3$[4]	3.563	0.9753×10^{-2}
$Pr_2(C_2H_3O_3)_3$	3.578	0.9786×10^{-2}
$Nd(C_2H_3O_3)_3$	4.609	1.247×10^{-2}
$Sm(C_2H_3O_3)_3$	6.373	1.697×10^{-2}
$Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$	14.147	3.381×10^{-2}
$Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$	2.447	0.6991×10^{-2}

[1] W. Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.

[2] W. Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.

[3] W. Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.

[4] Die Löslichkeit von Cerglykolat wurde schon früher von E. Rimbach u. H. Kilian bestimmt. *Lieb. Ann.* **368** (1909), 112. Der Vollständigkeit halber haben wir den von diesen Forschern erhaltenen Wert der Tabelle mit beigefügt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß das Yttriumglykolat am schwersten löslich ist, und das Lanthan-, Praseodym- und Cerglykolat eine größere, aber untereinander annähernd gleiche Löslichkeit besitzen. Dagegen ist der Unterschied in der Löslichkeit zwischen Praseodymglykolat und Neodym- bzw. Samariumglykolat bedeutend größer, und das Gadoliniumglykolat endlich, ist ungefähr $3^1/_2$ mal löslicher als Lanthanglykolat.

Nach diesen Ergebnissen war es wahrscheinlich, daß sich die Glykolate zu Trennungszwecken für die seltenen Erden eignen werden und daß besonders bei der Trennung der Terbinerden von den Yttererden Erfolge zu erhoffen sind.

Wir haben deshalb mit verschiedenen Erdgemischen Trennungsversuche ausgeführt. Alle haben zu einem guten Resultate geführt. Im experimentellen Teil wird ein solcher Versuch beschrieben werden. Eine eingehende Beschreibung der Glykolattrennungsmethode soll jedoch einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Auch über die Komplexsalzbildung der seltenen Erden mit anderen Oxykarbonsäuren und über die Anwendung dieser Verbindungen zu Trennungszwecken sind Versuche im Gange, über die wir ebenfalls bald berichten zu können hoffen.

Experimenteller Teil.

Lanthanglykolat, $La(C_2H_3O_3)_3$.

Das Lanthanglykolat läßt sich sowohl durch Auflösen von Lanthanoxyd, als auch von Lanthanhydroxyd in Glykolsäure erhalten. Auch durch Umsetzung von Lanthannitrat mit Natriumglykolat kann das Salz erhalten werden.

Da wir das Lanthanglykolat zu Leitfähigkeitsmessungen verwenden wollten, haben wir es, um vollkommen reines Salz zu erhalten, durch Auflösen des Hydroxyds in der berechneten Menge von 2 Mol. Glykolsäure dargestellt.

5 g $La(NO_3)_3.6H_2O$ werden durch Fällen mit Ammoniak in das Hydroxyd verwandelt, welches durch mehrmaliges Dekantieren vollkommen ammoniakfrei gewaschen wird. Das Lanthanhydroxyd wird darauf in etwa 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 2.75 g Glykolsäure, ebenfalls in 50 ccm Wasser gelöst, versetzt. In der Kälte geht die Auflösung des Hydroxyds außerordentlich langsam vor sich. So bleibt die Flüssigkeit auch nach 10stündigem

Schütteln noch trüb. Wird dagegen erhitzt, so tritt die Auflösung schneller ein. Aber bei einer bestimmten Temperatur, die, wie wir durch mehrmalige Versuche festgestellt haben, nur von der Konzentration abhängt, scheidet sich aus der klaren Lösung das Lanthanglykolat als schweres, feinkristallinisches Salz ab.

So ließ zich zeigen, daß bei der Verdünnung auf 150 ccm unterhalb 60° das Lanthanhydroxyd von der Glykolsäure (in den oben angegebenen Mengenverhältnissen angewandt) nach kurzer Zeit vollkommen klar aufgelöst wird, und daß darauf beim weiteren Erwärmen auf 65° das Lanthanglykolat als feiner, weißer Niederschlag ausfällt. Läßt man nun die Flüssigkeit mit dem Niederschlag erkalten, so tritt auch beim Abkühlen auf 4° keine merkliche Auflösung ein. Das Salz ist somit in der Kälte nicht leichter löslich als in der Hitze.

Wir glauben, daß diese Erscheinung so interpretiert werden muß, daß sich beim Auflösen des Hydroxyds in der Säure zunächst das leichter lösliche, unbeständige normale Glykolat bildet, und daß sich dieses dann in das schwerlösliche Komplexsalz umlagert. Die Temperatur, bei welcher diese Umwandlung mit größerer Geschwindigkeit erfolgt, ist abhängig von der Konzentration der Lösung.

Das nicht komplexe Salz darzustellen gelang indes nicht. Denn beim Eindunsten der klaren Hydroxydlösung in Glykolsäure über konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte wird ebenfalls nur das schwerlösliche Salz erhalten. Allerdings dauert es lange Zeit bis das Salz ausfällt. Die Geschwindigkeit der Umwandlung in der Kälte ist eben nur eine sehr geringe.

Bei den später zu beschreibenden Glykolaten der anderen Ceriterdenelemente wurde ein ähnliches Verhalten konstatiert.

Das aus Wasser umkristallisierte Lanthanglykolat stellt nach dem Trocknen an der Luft weiße, aus feinen harten Kristallkörnern bestehende Krusten dar. Die Ausbeute aus 5 g Lanthannitrat beträgt 3.5 g.

0.2120 gaben 0.0950 g La_2O_3; 0.1635 g gaben 0.1185 g CO_2 und 0.0369 g H_2O.

	Ber. für $La(C_2H_3O_3)_3$:	Gefunden:
La_2O_3	44.76	44.81
C	19.77	19.76
H	2.49	2.52

Praseodymglykolat, $Pr(C_2H_3O_3)_3$.

Zur Darstellung des Praseodymglykolats werden 2 g Praseodymperoxyd (Pr_4O_7) durch Lösen in Salpetersäure und nachheriges Fällen mit Ammoniak zunächst in das Hydroxyd verwandelt. Das letztere, welches ammoniakfrei sein muß, wird hierauf in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und in der berechneten Menge (12 Moleküle = 2.71 g) Glykolsäure in der Wärme gelöst. Wie bei der Darstellung des Lanthanglykolats, so beobachtet man auch hier die Erscheinung, daß sich das Hydroxyd zunächst in der Säure klar auflöst, und daß darauf beim weiteren Erwärmen das Praseodymglykolat als fein kristallinischer Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung wird das so erhaltene Salz aus Wasser umkristallisiert. Hierbei scheidet es sich beim Eindampfen seiner Lösung in Form tief lauchgrüner Krusten aus, die aus einzelnen harten Kristallkörnern bestehen. Die Ausbeute des an der Luft getrockneten Salzes beträgt 3.8 g.

0.2000 g gaben 0.0923 Pr_4O_7; 0.2483 g gaben 0.1789 g CO_2 und 0.0554 g H_2O.

Ber. für $Pr(C_2H_3O_3)_3$:		Gefunden:
Pr	38.45	38.49
C	19.69	19.65
H	2.48	2.49

Neodymglykolat, $Nd(C_2H_3O_3)_3$.

Die Darstellung des Neodymglykolats geschieht in ganz ähnlicher Weise wie die der Praseodymverbindung. Zur Anwendung gelangten 2 g Nd_2O_3 und 2.71 g Glykolsäure. Die Ausbeute betrug 3.27 g.

Das Neodymglykolat kristallisiert in hellrotvioletten harten Körnern, die zu Krusten vereinigt sind.

0.2098 g gaben 0.0956 g Nd_2O_3; 0.2221 g gaben 0.1574 g CO_2 und 0.0514 g H_2O.

Ber. für $Nd(C_2H_3O_3)_3$:		Gefunden:
Nd_2O_3	45.56	45.57
C	19.49	19.33
H	2.45	2.59

Samariumglykolat, $Sm(C_2H_3O_3)_3$.

Auch die Darstellung des Samariumglykolats geschieht auf ähnlichem Wege wie die der vorherbeschriebenen Verbindungen. Infolge der größeren Löslichkeit des Samariumglykolats muß man

jedoch bei stärkeren Konzentrationen arbeiten. Aus 2 g Sm_2O_3 und 2.60 g Glykolsäure werden 3.5 g des Salzes erhalten, welches in topasgelben, zu Krusten vereinigten Kristallkörnern kristallisiert.

0.1800 g gaben 0.0836 g Sm_2O_3; 0.1729 g gaben 0.0380 g H_2O und 0.1220 g CO_2.

	Ber. für:	Gefunden:
Sm_2O_3	46.45	46.44
C	19.17	19.27
H	2.41	2.46

Gadoliniumglykolat, $Gd(C_2H_3O_3)_3.2HO$.

Wie aus der Formel hervorgeht, kristallisiert das Gadoliniumglykolat mit 2 Mol. Wasser. Dadurch unterscheidet es sich von den Glykolaten der bis jetzt angeführten Elemente. Das Wasser ist in dem Salze außerordentlich fest gebunden, denn es läßt sich weder durch Erhitzen auf 100°, noch durch Trocknen über Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure entfernen. Auch dadurch ist das Gadoliniumglykolat von den entsprechenden Salzen der Ceriterdenelemente, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium verschieden, daß es nicht, wie letztere in zu Krusten vereinigten Kristallkörnern kristallisiert, sondern daß es in feinen langen, zu Warzen vereinigten Nadeln erhalten wird.

3 g Gd_2O_3 werden über das Nitrat in das Hydroxyd verwandelt und dieses wird darauf in 3.77 g Glykolsäure gelöst. Nach dem Eindampfen der etwa 100 ccm betragenden Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens, beginnt das Gadoliniumglykolat auszukristallisieren. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim weiteren Eindampfen nochmals geringe Mengen des Salzes ab. Die Gesamtausbeute beträgt 5.6 g.

Auch durch Umsetzung von Gadoliniumnitrat mit Natriumglykolat kann das Salz erhalten werden. Das auf diesem Wege dargestellte Gadoliniumglykolat wird zweckmäßig aus Wasser umkristallisiert.

0.1850 g gaben 0.0800 g Gd_2O_3; 0.1470 g gaben 0.0935 g CO_2 und 0.0426 g H_2O.

Ber. für $Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$:		Gefunden:
Gd_2O_3	43.33	43.24
C	17.21	17.35
H	3.13	3.24

Yttriumglykolat, $Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$.

Zur Darstellung des Yttriumglykolats werden 3 g $Y(NO_3)_3.6H_2O$ durch Fällen mit Ammoniak in das Hydroxyd verwandelt und dieses wird, nachdem es durch Waschen vom überschüssigen Ammoniak befreit ist, in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt und in 1.8 g Glykolsäure = 3 Mol. gelöst. Ebenso wie bei den vorherbeschriebenen Salzen tritt zunächst beim Erwärmen klare Lösung ein, worauf beim weiteren Erhöhen der Temperatur das Yttriumglykolat als feinkristallinischer Niederschlag ausfällt.

Das an der Luft getrocknete Salz stellt ein weißes, aus feinen matten Nadeln bestehendes Kristallpulver dar. Wie beim Gadoliniumglykolat, so lassen sich auch hier die in dem Salze enthaltenen 2 Mol. Kristallwasser weder durch Erhitzen auf 100°, wobei übrigens das Salz eine teilweise Zersetzung erleidet, noch durch Trocknen über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure entfernen. Die Ausbeute beträgt 2.2 g.

0.3000 g gaben 0.0966 g Y_2O_3; 0.2000 g gaben 0.1520 g CO_2 und 0.0680 g H_2O.

Ber. für $Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$:		Gefunden:
Y_2O_3	32.27	32.20
C	20.57	20.73
H	3.74	3.80

Lanthanphenylacetat, $La(C_6H_5.CH_2.COO)_3.H_2O$.

Das aus 3 g La_2O_3 über das Nitrat dargestellte Hydroxyd wird mit der berechneten Menge von 6 Mol. Phenylessigsäure = 7.5 g in der Verdünnung von 500 ccm versetzt. Die Umsetzung läßt man am besten unter kräftigem Turbinieren in der Siedehitze vor sich gehen. Da Lanthanphenylacetat ziemlich schwerlöslich ist, so scheidet es sich schon aus der heißen Lösung in feinen weißen Nadeln aus. Nach einstündigem Turbinieren wird abgesaugt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltenen Filtrate liefern beim Eindampfen ein Rohsalz, welches aus Wasser umkristallisiert wird.

Die Ausbeute an lufttrockenem Salze beträgt 5.7 g. Das Lanthanphenylacetat kristallisiert in feinen, matten, weißen Nadeln.

0.2973 g gaben 0.0863 g La_2O_3; 0.1501 g gaben 0.2817 g CO_2 und 0.0562 g H_2O.

Ber. für $La(C_6H_5.CH_2.COO)_3.H_2O$:		Gefunden:
La_2O_3	28.99	29.03
C	51.23	51.18
H	4.12	4.12

Bestimmungen der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Die Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit wurden bei den Glykolaten nach der allgemein üblichen Methode von KOHLRAUSCH in der Anordnung wie sie W. OSTWALD vorgeschlagen hat, ausgeführt. Da, wie aus nachstehender Löslichkeitstabelle hervorgeht, die Glykolate im Wasser ziemlich schwer löslich sind, konnten die Leitfähigkeiten erst vom Volumen $v = 150$ l an bestimmt werden. Nur das Gadoliniumglykolat ermöglichte, vermöge seiner größeren Löslichkeit, schon die Bestimmung bei $v = 50$ l. Im Anschlusse an die Leitfähigkeitsmessungen der Glykolate wurde auch die Leitfähigkeit von Lanthanphenylacetat ermittelt. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 25°. Ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit konnte, auch wenn die Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt wurden, nicht beobachtet werden.

$La(C_2H_3O_3)_3$.

$c = 0.058887$ $t = 25°$ bei $v = 300$ l 0.06067 g $La(C_2H_3O_3)_3$ gelöst in 50 ccm

v	a	k	μ_1	v_1	a_1	k_1	μ_2	λ
300	552	150	145.1	300	552	150	145.1	48.3
600	500	200	176.6	600	500	200	176.6	58.8
1200	472	300	210.5	1200	473	300	211.4	70.3
2400	460	500	240.7	2400	460	500	240.7	80.2
4800	490	1000	271.5	4800	491	1000	272.6	90.6

$Pr(C_2H_3O_3)_3$.

$c = 0.058887$ $t = 25°$ bei $v = 150$ l 0.1218 g $Pr(C_2H_3O_3)_3$ gelöst in 50 ccm

150	523.0	100	96.8	150	523.0	100	96.8	32.2
300	503.5	150	119.3	300	504.0	150	119.7	39.8
600	457.0	200	148.6	600	458.0	200	149.3	49.6
1200	496.0	400	173.8	1200	493.0	400	171.7	57.5
2400	473.0	600	211.4	2400	471.5	600	210.1	70.2
4800	497.0	1100	253.9	4800	496.0	1100	252.8	84.4

$Nd(C_2H_3O_3)_3$.

$c = 0.058887$ $t = 25°$ bei $v = 150$ l 0.1231 g $Nd(C_2H_3O_3)_3$ gelöst in 50 ccm

150	518.5	100	95.1	150	518.0	100	94.9	31.6
300	500.0	150	117.8	300	500.0	150	117.8	39.2
600	453.5	200	146.6	600	453.0	200	146.3	48.8
1200	498.0	400	175.3	1200	498.0	400	175.3	58.4
2400	472.5	600	211.0	2400	473.0	600	211.4	70.4
4800	498.0	1100	254.9	4800	499.0	1100	255.9	85.1

$Sm(C_2H_3O_3)_3$.

$t = 25°$ bei $v = 150$ l 0.1251 g $Sm(C_2H_3O_3)_3$ gelöst in 500 ccm

$c = 0.064263$				$c = 0.058887$				
v	a	k	μ_1	v_1	a_1	k_1	μ_1	λ
150	486.0	110	82.8	150	500.0	105	84.1	27.8
300	524.0	200	106.1	300	544.5	200	105.6	35.2
600	508.0	300	132.7	600	530.0	300	132.8	44.2
1200	513.0	500	162.4	1200	535.0	500	162.6	54.1
2400	474.5	700	198.5	2400	496.0	700	198.7	66.2
4800	507.5	1300	244.5	4800	509.5	1200	244.4	81.3

$Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$.

$c = 0.058887$ $t = 25°$ bei $v = 50$ l 0.4184 g $Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$ gelöst in 50 ccm

50	501.0	50	59.1	50	501.5	50	59.2	19.7
100	400.0	50	78.5	100	401.0	50	78.8	26.2
200	461.5	100	100.9	200	461.0	100	100.7	33.6

$c = 0.058887$ $t = 25°$ bei $v = 150$ l 0.13946 g $Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$ gelöst in 50 ccm

150	500.5	100	88.5	150	500.0	100	88.3	29.4
300	562.0	200	113.3	300	562.0	200	113.3	37.7
600	551.0	300	144.5	600	550.0	300	143.9	48.0
1200	498.0	400	175.2	1200	499.0	400	175.9	58.5
2400	425.0	500	208.9	2400	426.0	500	209.7	69.7
4800	467.0	1000	247.6	4800	468.0	1000	248.6	82.7

$Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$.

$c = 0.053099$ $t = 25°$ bei $v = 150$ l 0.1167 g $Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$ gelöst in 50 ccm

150	559.0	110	91.7	150	559.0	110	91.7	30.5
300	593.0	200	116.0	300	593.0	200	116.0	38.6
600	474.0	200	143.5	600	473.5	200	143.4	47.8
1200	578.5	500	174.9	1200	578.0	500	174.5	58.2
2400	533.5	700	208.1	2400	533.0	700	207.7	69.3
4800	560.0	1300	249.5	4800	558.5	1300	248.0	82.9

$La(C_6H_5.CH_2.COO)_3.H_2O$.

$c = 0.058887$ $t = 25°$ bei $v = 300$ l 0.1873 g $La(C_6H_5.CH_2.COO)_3.H_2O$ gel. in 50 ccm

300	545.0	100	211.6	300	544.0	100	210.8	70.4
600	507.0	150	242.2	600	507.0	150	242.2	80.7
1200	538.0	300	274.3	1200	537.0	300	273.2	91.2
2400	465.0	400	307.1	2400	465.0	400	307.1	102.3

Löslichkeitsbestimmungen.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten wurden die feingepulverten Glykolate in länglichen, mit Gummipropfen gut verschließbaren Glasgefäßen mit Wasser in einem großen Wasserthermostaten ge-

schüttelt. Mittels eines Gasregulators wurde die Temperatur für alle Bestimmungen genau auf 20° gehalten. Die Probeentnahme, die in der üblichen Weise erfolgte, geschah in der Regel nach eintägigem Schütteln, und die Zeitdifferenz zwischen jeder folgenden Probeentnahme betrug gleichfalls einen Tag. In der entnommenen Probe wurde hierauf durch Eindampfen und nachheriges Glühen vor dem Gebläse die Menge des seltenen Erdoxyds bestimmt.

(Siehe Tabelle, S. 318.)

Ein Blick auf die eben mitgeteilte Tabelle läßt erkennen, daß sich die einzelnen Erdglykolate voneinander durch größere Unterschiede in ihrer Löslichkeit unterscheiden. So besitzt Yttriumglykolat die geringste Löslichkeit. Beim Lanthanglykolat ist dieselbe schon größer und dann steigt die Löslichkeit langsam bei den Glykolaten des Cers,[1] Praseodyms, Neodyms und nachher schnell bei den Glykolaten des Samariums und Gadoliniums mit dem Anwachsen des Atomgewichtes des seltenen Erdelementes. Die Löslichkeitsunterschiede sind ziemlich groß. So ist Gadoliniumglykolat etwa 5 mal löslicher als Yttriumglykolat.

Dieses Ergebnis der Löslichkeitsbestimmungen gab uns Anlaß Versuche anzustellen, ob und bis zu welchem Grade sich die Glykolate zur Trennung der seltenen Erdgemische eignen. Über einen solchen Versuch soll im folgenden berichtet werden.

Trennungsversuch.

Als Rohmaterial diente ein „Xenotimhydrat", welches von der Firma Drossbach in Freiberg bezogen worden war. Dasselbe bestand aus den Hydroxyden sämtlicher seltenen Erden, die aus dem aufgeschlossenen Minerale Xenotim mit Oxalsäure fällbar sind. Zunächst wurden diese Hydrate vom Cer befreit, da bei den später auszuführenden Atomgewichtsbestimmungen das Cer einen schädlichen Einfluß ausgeübt hätte. Die Eliminierung des Cers geschah nach der Methode von C. James und L. A. Pratt[2] mit Hilfe der Oxydation der konzentrierten Nitratlösung mit Kaliumbromat bei Gegenwart von kleinen Stückchen Marmor, die als säureabstumpfendes Mittel dienten. Dieses Verfahren besitzt wegen seiner Einfachheit, und weil es mit einer einmaligen Operation erlaubt nahezu

[1] Die Löslichkeit von Cerglykolat bei 20° in 1 l wurde von E. Rimbach und E. F. Kilian zu 3.563 g gefunden. *Lieb. Ann.* **368** (1909), 112.

[2] C. James und L. A. Pratt, *Journ. Am. Chem. Soc.* **33** (1911), 1326.

Tabelle über die Löslichkeitsbestimmungen bei den seltenen Erdglykolaten.

$t = 20°$.

Salze	Dauer d. Versuches in Stdn.	Inhalt der Pipette bei 20° in ccm	Erhalten g Oxyd	Mittel der Oxydmenge	Gelöst g Salz in 1 l Wasser bei 20°	Gelöst Moleküle Salz in 1 l bei 20°
$La(C_2H_3O_3)_3$	30	10	0.0148 g La_2O_3			
	33	10	0.0148 g La_2O_3			
	66	10	0.0150 g La_2O_3	0.0149 g La_2O_3	3.328 g $La(C_2H_3O_3)_3$	0.9142×10^{-2}
$Pr(C_2H_3O_3)_3$	14	10	0.0165 g Pr_4O_7			
	15	10	0.0166 g Pr_4O_7			
	26	10	0.0165 g Pr_4O_7	0.0165 g Pr_4O_7	3.578 g $Pr(C_2H_3O_3)_3$	0.9786×10^{-2}
$Nd(C_2H_3O_3)_3$	33	10	0.0210 g Nd_2O_3			
	57	10	0.0209 g Nd_2O_3	0.0210 g Nd_2O_3	4.609 g $Nd(C_2H_3O_3)_3$	1.247×10^{-2}
$Sm(C_2H_3O_3)_3$	9	10	0.0295 g Sm_2O_3			
	18	10	0.0297 g Sm_2O_3	0.0296 g Sm_2O_3	6.373 g $Sm(C_2H_3O_3)_3$	1.697×10^{-2}
$Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$	9	10	0.0612 g Gd_2O_3			
	34	10	0.0613 g Gd_2O_3	0.0613 g Gd_2O_3	14.147 g $Gd(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$	3.381×10^{-2}
$Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$	13	10	0.0078 g Y_2O_3			
	34	10	0.0080 g Y_2O_3	0.0079 g Y_2O_3	2.447 g $Y(C_2H_3O_3)_3.2H_2O$	0.6991×10^{-2}

alles Cer zu entfernen, entschiedenen Vorzug vor den früher verwendeten Cer-Abscheidungsverfahren.

Aus der cerfreien Lösung wurden die Hydroxyde mit Ammoniak ausgefällt, und nachdem dieselben durch mehrmaliges Dekantieren von dem Kaliumbromid und Kaliumbromat befreit worden waren, wurden über die Oxalate die Oxyde dargestellt. Auf diesem Wege wurden aus 50 g Xenotimhydrat 25.6 g cerfreie Oxyde von hell bräunlichgelber Farbe erhalten. Nach den Atomgewichtsbestimmungen, die nach der Methode von W. Feit und K. Przibylla[1] ausgeführt wurden, besaßen die in den Oxyden enthaltenen seltenen Erdelemente ein mittleres Atomgewicht von 114.1.

0.3779 g verbrauchten 21.00 ccm H_2SO_4 und 19.03 ccm KOH Atomgewicht = 114.5.

0.6250 g verbrauchten 35.00 ccm H_2SO_4 und 32.00 ccm KOH Atomgewicht = 113.8.

$$1\text{ ccm } H_2SO_4 = 0.02454\text{ g } H_2SO_4$$
$$1\text{ ccm KOH } = 0.00598\text{ g } H_2SO_4.$$

Zur Trennung wurden 24 g dieser Rohoxyde in Form der neutralen Nitratlösung angewandt. Die Ausführung geschah in der Weise, daß die warme Lösung der Nitrate bei 1000 ccm Verdünnung unter kräftigem Turbinieren mit einer neutralen Lösung von Natriumglykolat fraktioniert gefällt wurde. Nach jedem Zusatze von Natriumglykolat wurde die Flüssigkeit, damit die Fällung vollständig erfolge und nicht Nebenerscheinungen, wie die Bildung übersättigter Lösungen, einen störenden Einfluß ausüben konnten, ca. 2 Stunden bei 80—90° turbiniert. Die Ausscheidung der Glykolate trat in der Regel schon nach kurzer Zeit ein. Nach dem Turbinieren in der angegebenen Zeitdauer wurde abgesaugt und das Filtrat von neuem mit bestimmten Mengen von Natriumglykolat versetzt.

Die abgeschiedenen Glykolate, die infolge ihrer kristallinischen Beschaffenheit gut filtrierbar und gut auswaschbar waren, wurden direkt zu den Oxyden verglüht. Da jedoch diese Oxyde stets etwas Alkali enthielten, wurden sie in Salpetersäure gelöst. Die Lösung der Nitrate wurde mit Oxalsäure gefällt, und die Oxalate gaben nach dem Glühen die reinen Oxyde. In diesen Oxyden wurde darauf das mittlere Atomgewicht der in ihnen enthaltenen seltenen Erdelemente bestimmt. Ein Teil der Oxyde wurde des weiteren in

---

[1] W. Feit und K. Przibylla, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 202.

Salpetersäure gelöst, und in der neutralen Nitratlösung wurde das Absorptionsspektrum beobachtet.

Die mit Natriumglykolat nicht mehr fällbaren letzten Filtrate der Fraktionierung wurden, um den Rest der seltenen Erden zurückzugewinnen, nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Oxalsäure gefällt.

Die erhaltenen Oxalate wurden ebenfalls zu den Oxyden verglüht.

Tabelle über die fraktionierte Fällung mit Natriumglykolat.

Angewandt 24 g cerfreie Oxyde aus Xenotinhydrat. Atomgewicht = 114.1.

Fraktion	Zusatz g $NaC_2H_3O_3 \cdot H_2O$ Moleküle $NaC_2H_3O_3 \cdot H_2O$	Volumen der Lösung in ccm	Erhaltene g Oxyde. % Oxyde v. Ausgangsmaterial, Farbe ders.	Mittleres Atomgewicht der in den Oxyden enthalt. selten. Erdelemente	Farbe der aus den Oxyden dargestellten 5%ig. neutralen Nitratlösung	Absorptionsspektrum dieser Lösung in 40 mm Schichtdicke
1	20.2 g 2 Moleküle	1000	1.67 g = 2.7 % hell fleischfarben	da d. Oxyd Thor u. Cer enthielt, konnte d. Atomgewicht nicht bestimmt werd.	löst sich wegen d. Gehalt. an Thor u. Cer nur sehr unvollständig in Salpetersäure	
2	10.1 g 1 Molekül	1000	6.8 g = 28.6 % hell cremgelb	110.2	hellrosa	viel Erbium und Holmium, kein Neodym u. Praseodym
3	10.1 g 1 Molekül	1000	5.4 g = 22.5 % etwas dunkler cremegelb wie Fraktion 2	106.9	schwachrosa	wenig Erbium u. Holmium; kein Neodym u. Praseodym
4	5.05 g $^1/_2$ Molekül	1000	1.83 g = 7.6 % Farbe wie bei 3	104.8	farblos mit einem Stich, nach rosa	wie bei Frakt. 3
5	5.05 g $^1/_2$ Molekül	1000	1.5 g = 6.2 % Farbe wie bei 4	104.8	hell gelblich rosa	wie bei Frakt. 3
6	5.05 g $^1/_2$ Molekül	1000	0.75 g = 3.1 % Farbe wie bei 4	108.6	farblos mit einem Stich, nach rosa	wie bei Frakt. 3
7	20.2 g 2 Moleküle	750	0.56 g = 2.3 % hellbraun	110.9	schwach himbeerrot	wenig Erbium, Neodym u. Praseodym; Holmiumspektrum deutlich sichtbar
8	nach dem Ansäuern Fällung mit Oxalsäure		5.02 g = 23.3 % dunkel ockerbraun	132.7	bläulich rot	in d. Hauptsache Neodym u. Praseodym; Samariumspektrum undeutlich sichtbar; kein Erbium

Die Bestimmungen der Atomgewichte wurden nach der schon erwähnten Methode von W. Feit und K. Przibylla ausgeführt. Hierbei wird das, vor dem Gebläse im Platintiegel bis zum konstanten Gewichte geglühte Oxyd unter Erwärmen am Wasserbade in halbnormaler Schwefelsäure aufgelöst, worauf, unter Anwendung von Methylorange als Indikator, der Überschuß der Schwefelsäure mit $^1/_{10}$-norm. Kalilauge zurücktitriert wird.

Für die vorstehend mitgeteilten Atomgewichte seien noch folgende Belege gegeben:

Titer der Säure: 1 ccm H_2SO_4 = 0.024539 g H_2SO_4.
Titer der Lauge: 1 „ KOH = 0.005985 g H_2SO_4.

Fraktion	Substanz g	Schwefelsäure ccm	Kalilauge ccm	Atomgewicht
2	0.5534	30.00	21.49	110.0
	0.5363	25.00	4.46	110.5
3	0.5198	25.50	6.78	106.7
	0.5145	25.00	6.08	107.1
4	0.4956	25.00	7.83	104.7
	0.4900	25.00	9.08	104.9
5	0.5086	25.00	5.52	104.9
	0.5029	25.00	6.51	104.8
6	0.5252	25.00	5.05	108.5
	0.5196	25.00	6.22	108.7
7	0.5570	30.00	20.95	110.2
	0.5521	25.00	2.43	111.6
8	0.5122	25.00	21.63	131.7
	0.5336	25.00	19.39	133.8

Zürich, Chemisches Institut der Universität, November 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1912.

Über einen Zusammenhang zwischen den Atomvolumina der Elemente und ihrer Fähigkeit Komplexverbindungen zu bilden.

Von

G. Hirschfeldt Hansen.

Das in den letzten Dezennien stark vermehrte Interesse für die anorganische Chemie hat zur Folge gehabt, daß wir jetzt eine überaus große Anzahl hierher gehörender Verbindungen kennen, deren Studium gewesen ist und sicherlich auch in der Zukunft von größter Bedeutung für unsere Anschauungen über den Bau anorganischer Moleküle, die Theorie der Valenz usw. sein wird. Es sind besonders die komplexen Metallverbindungen und unter diesen vor allen die Metallammine, welche sich zu Konstitutionsstudien geeignet gezeigt haben. In den letzten Jahren ist es bekanntlich so geglückt, durch die Metallammoniakverbindungen einen guten Einblick in den Bau der Salzhydrate, welcher bisher rätselhaft war, zu bekommen. Aber auch die zahlreichen Verbindungen mit komplexen Anionen, wie Halogenosalze, Cyano-, Rhodanato-, Nitrito-, Sulfitosalze usw. sind gründlich untersucht worden und bieten großes Interesse dar. Schließlich haben wir eine Menge Verbindungen kennen gelernt, welche Übergangstypen zwischen Metallammoniaken (Hydrate usw.) und komplexen Salzen bilden, nebst einer Anzahl anderer merkwürdiger Verbindungen höherer Ordnung, welche auf dem Übergang zwischen Sauerstoffsalzen und komplexen Salzen stehen. Klarheit auf diesem weit ausgedehnten Gebiete brachte bekanntlich besonders die Koordinationstheorie von A. Werner, welche allein als systematisches Prinzip von außerordentlicher Bedeutung für die anorganische Chemie gewesen ist.

Man hat von verschiedenen Seiten und auf verschiedene Weise gesucht aus der vorhandenen Zahl von Tatsachen allgemeine Gesetze für Komplexbildung und -festigkeit und über der Verteilung der

Fähigkeit zur Komplexbildung unter den Elementen auszuziehen.[1] So hat H. Grossmann[2] die Regel von der Komplexfestigkeit von Halogenosalzen desselben Zentralatoms, daß diese abnimmt in der Reihenfolge: Cyano-, Rhodanato- und Bromo-, Chlorosalze, aufgestellt. Eine solche Regel kann Wert haben zur Orientierung auf diesem Gebiete und vielleicht in pädagogischer Hinsicht, sie muß aber nicht als „Gesetz" aufgefaßt werden, da sie nur relative Gültigkeit hat und da es mehrere Ausnahmen gibt. Solche allgemeine Regeln über den Einfluß der einzelnen Komponenten auf der Komplexfestigkeit sind überhaupt schwer aufzustellen, da die Stoffe in dieser Hinsicht sich oft sehr verschieden verhalten: einige zeigen eine ausgeprägte Neigung, feste Komplexe mit einigen Komponenten zu bilden, andere mit anderen. Einige Elemente bilden sehr beständige Fluorosalze, während solche von anderen Elementen gar nicht bekannt sind; umgekehrt ist es mit den Bromo- und Jodosalzen. Die bei den verschiedenen Elementen höchst verschiedene Beständigkeit und Komplexfestigkeit der Chloro- und Rhodanatosalze ist bekannt. Das zweiwertige Platin bildet sehr beständige und hochkomplexe Cyano- und Nitritosalze, während solche von vierwertigem Platin gar nicht bekannt sind. Von Zinn sind überhaupt keine Cyanide oder Cyanosalze bekannt, welche ja doch sonst, nicht allein bei den allermeisten anderen Elementen bekannt sind, sondern oft zu den beständigeren Komplexverbindungen gehören; dagegen bildet das Zinn ja z. B. recht beständige Fluorosalze. Auffallend ist die „Vorliebe" einiger Stoffe (wie Kobalt Co^{III} und Platin Pt^{II}) für die Bildung von Komplexen mit Nitritgruppen, während eine solche Fähigkeit bei gewissen anderen, übrigens analogen Elementen (z. B. Chrom Cr^{III}) gar nicht zu finden ist. Man könnte natürlich noch manche Beispiele anführen, was ich doch hier überflüssig finde.

Hier ist besonders die Rede von dem Einfluß der negativen

---

[1] Da die Bezeichnung „Komplexverbindung" von den verschiedenen Forschern in etwas verschiedenem Sinne gebraucht wird, finde ich es zweckmäßig vorauszuschicken, daß ich als eine solche einen Stoff bezeichne, der Atomen oder Atomgruppen enthalte, welche als Ionen auftreten können, es aber nicht in der Lösung des betreffenden Stoffes tun. Eine ganz bestimmte Definition dieses Begriffes zu geben, ist recht schwer. Was die Komplexbindung charakterisiert, ist, daß sie bei Lösung des Stoffes fest und ungebrochen bleibt, so daß die einzelnen Bestandteile des Komplexes auch in Lösung stets verbunden sind und keine Dissoziation stattfindet.

[2] *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 433; vgl. Bodländer und Eberlein, ebendas. **39** (1904), 238.

Atomen oder Radikalen gewesen. Daß z. B. auch der Charakter des Amins von großer Bedeutung ist für die Beständigkeit von Verbindungen, in welche Amine als Komplexkomponente eingehen, ist u. a. von TSCHUGAEFF[1] gezeigt worden.

Im folgenden sollen einige Betrachtungen über die Bedeutung der Natur des Zentralatoms mitgeteilt werden.

H. EULER[2] meint, daß das Vermögen zur Komplexbildung steigt von Gruppe I bis Gruppe VIII im periodischen System. Dieses Postulat enthält zwar vielleicht eine allgemeine Wahrheit, aber es zeigt sich, daß es bei näherer Untersuchung in verschiedenen Fällen nicht zu stimmen scheint. So bemerkt man sogleich, daß Elemente wie Kupfer, Gold und Quecksilber ja doch zu den zwei ersten Gruppen gehören, Thallium, Kohlenstoff und Silicium zu den zwei folgenden, daß aber dagegen in den folgenden Gruppen sich mehrere Elemente befinden, für welche Komplexbildung nicht besonders charakteristisch ist.

Ich habe lange gesucht nach einer Beziehung zwischen irgend einer Eigenschaft der Elemente mit ihrer Neigung zur Komplexbildung, und ich meine, in dem Atomvolum ein Konstant[3] gefunden zu haben, welches überraschenderweise diese Neigung bestimmt oder jedenfalls darauf Einfluß zu haben scheint. Die Sache verhält sich so, daß diejenigen Elemente, welche größere Neigung zu beständigen Komplexen zu bilden haben, fast immer dieselben sind, welche das kleinste Atomvolumen besitzen. Dieses ist bald zu erblicken, wenn man eine Atomvolumkurve[4] für sich nimmt. Man sieht da, daß die Elemente, die sich zu unterst im „Wellental" der Kurve befinden, solche elektrochemisch wenig ausgeprägte Stoffe sind, wie die Nichtmetalle Bor, Kohlenstoff und Silicium samt den schweren Metallen der Eisen- und Platinfamilien; es sind ja aber gerade diejenigen Elemente, welche die zahlreichsten beständigen Komplexverbindungen bilden; ja, von vielen derselben sind überhaupt nur solche Verbindungen bekannt. An den Gipfeln der Kurve dagegen sind die ausgeprägt

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 173.

[2] Ebendas. **36** (1903), 3400.

[3] Bekanntlich ist das Atomvolumen der Elemente nicht ganz konstant; für diese allgemeine, nicht quantitative Betrachtungen ist dieses Verhältnis doch ohne Bedeutung.

[4] z. B. in ERDMANN, Anorg. Chem., 4. Aufl., S. 742 oder NERNST, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 190.

positiven und negativen Elemente zu finden, wie die Alkalimetalle und Halogene, die Metalle der alkalischen Erden und die Nichtmetalle der Sauerstoffgruppe, d. h. Elemente, welche gerade eine ausgeprägte Neigung haben als freie Ionen aufzutreten. Zwischen diesen Extremen schließlich liegen Elemente, wie die Metalle der Magnesiumgruppe und die der seltenen Erden; wie man sieht, stimmt es so gut wie man verlangen kann. Ich sehe nicht, wie dieser merkwürdige Zusammenhang sich umgehen läßt.

ABEGG und BODLÄNDER sind in ihrer bekannten Abhandlung[1] über die „Elektroaffinität" der Erkenntnis dieser Tatsache nahe gewesen, indem sie Relationen zwischen Elektroaffinität und Komplexbildung einerseits und zwischen Elektroaffinität und Atomvolumen andererseits nachweisten. Der von mir ausgesprochene Gedanke liegt also gewissermaßen implizit hierin, aber er ist meines Wissens nicht früher klar ausgesprochen und bestimmt formuliert worden, und der Fingerzeig in dieser Richtung, welche bei ABEGG und BODLÄNDER zu finden ist, scheint der Aufmerksamkeit der anorganischen Chemiker entgangen zu sein. Es ist besonders zu beachten, daß man zum Resultate kommen kann ohne wie ABEGG und BODLÄNDER den Begriff der „Elektroaffinität" einzuführen, aber allein durch Betrachtung der Atomvolumkurve zusammengehalten mit den Ergebnissen der Komplexforschung, so wie ich dazu gelangt bin.

Um das Verhältnis zu illustrieren, habe ich in nachfolgender Tabelle die Elemente zusammengestellt, deren Atomvolumina unter 10, zwischen 10 und 25 und über 25 sind.[2]

Kleinste von allen: C (ca. 4).

Unter 10: Be, B, C,
V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,
Ru, Rh, Pd,
W, Os, Ir, Pt, Au.

Zwischen 10 u. 25: Li, Na, Mg, Al, Si, P, S,
Ga, Ge, As, Se,
Zr, Nb, Mo,
Ag, Cd, In, Sn, Sb,
La, Cr, Nd, Sa,
Ta, Hg, Te, Pb, Bi.
Th, U.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

[2] Im wesentlichen nach LOTHAR MEYER.

Über 25: Cl, K, Ca,
Br, Rb, Sr,
J, Cs (Ra).

Die gewählte Einteilung ist natürlich ganz willkürlich und dafür auch in einigen Punkten nicht zufriedenstellend; besonders ist das Intervall zwischen 10 und 25 ziemlich groß und diese Gruppe mithin recht heterogen in der Hinsicht, von der hier die Rede ist. So gehört natürlich z. B. Na und Li richtig in die letzte Gruppe, Si und Mo in die erste usw., es ist aber unmöglich diese Beziehung anschaulich in Tabellenform darzustellen. Die beste Vorstellung davon bekommt man beim Betrachten einer graphischen Darstellung der Abhängigkeit zwischen Atomgewichten und Atomvolumina, so wie sie in den meisten größeren Lehrbüchern zu finden ist.

Viele andere interessanten Beziehungen zwischen Atomvolumina und Eigenschaften der Elemente sind bekanntlich besonders von J. Traube aufgefunden worden.

Schließlich wünsche ich die Aufmerksamkeit auf das eigentümliche Faktum zu lenken, daß der Kohlenstoff von allen bekannten Elementen das kleinste Atomvolumen besitzt; dieses Verhältnis finde ich besonders interessant und bemerkenswert in Verbindung mit der einzigen Stellung des Kohlenstoffes unter den Elementen und mit der Tatsache, daß er vor allen anderen Fähigkeit zur Bildung von undissoziierten Verbindungen besitzt.

Kopenhagen, Oktober 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1912.

Über Uranyljodate.

Von

P. Artmann.

Die Angaben über Uranyljodat in der Literatur sind unzulänglich und widersprechen sich:

Haitinger[1] sowie Gmelin-Kraut-Friedheim[2] erwähnen zwei Uranyljodate, wovon das eine wasserfrei, das andere 5 Mol. Kristallwasser besitzt.

Rammelsberg[3] fällte Uranyljodat aus UCl_4 mit $NaJO_3$ im Überschusse. Zunächst scheidet sich ein hellgrüner Niederschlag ab, der unter Wasser weiß wird und infolge der Oxydation von UO_2 zu UO_3 Jod an die Flüssigkeit abgibt. Rammelsberg bestimmte in dem Salze nur das Uran, und zwar durch direktes Glühen als U_3O_8. Uranyljodat hat nach Rammelseerg die Zusammensetzung:

UO_3	40.52 % (40.13 gefunden)
J_2O_5	46.82 „
H_2O	12.66 „

Rammelsberg[4] fand für das Atomgewicht des Urans die Werte 250.7 und 251.1; in der erstzitierten Arbeit nimmt er als mittleren Wert 250 an.

Unter der Voraussetzung, daß Rammelsberg für das Atomgewicht des Jods den von Berzelius[5] bestimmten Wert = 126.3 wählte, ergibt die Rechnung nach obiger Formel:

UO_3	41.35
J_2O_5	46.16
H_2O	12.49

Abgesehen von der Differenz dieser beiden Reihen von Werten, schließt Rammelsberg auf Grund der Bestimmung eines einzigen

[1] O. Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie, 3. Bd., Stuttgart 1893, S. 689.

[2] Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chemie, 3. Bd., 1. Abt., S. 1122—1123.

[3] *Poggend. Ann.* **59** (1843), 25.

[4] *Poggend. Ann.* **55** (1839), 318 und **56** (1840), 125.

[5] *Poggend. Ann.* **14** (1798), 558.

Bestandteiles auf obige Formel. Hierzu kommt die schon von PÉLIGOT nachgewiesene bekannte Tatsache, daß Uranoxyduloxyd keine geeignete Wägungsform ist.

Ich habe mit einem Uranyljodat von der Zusammensetzung $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ RAMMELSBERGS Versuch wiederholt. Nach 5stündigem Glühen von Uranyljodat im offenen Tiegel bis zur Gewichtskonstanz wurden bei einer Einwage von 0.7272 g 0.3292 g U_3O_8 erhalten, was 43.53 % UO_2 entspricht, gegen 42.37 berechnet.

Die Substanz bäckt beim Glühen zusammen und wurden im Innern des Glühproduktes bräunlichrote Teile gefunden.

Das Fehlen der Bestimmungen von Jod und Wasser, der Angabe über die Art des Trocknens, sowie die analytisch nicht einwandfreie Methode berechtigen die Zweifel an der Richtigkeit der Formel.

A. DITTE[1] zitiert die Formel RAMMELSBERGS als $UO_2(JO_3)_2.H_2O$! Er selbst beschreibt jedoch ein wasserfreies Salz von der Formel: $UO_2(JO_3)_2$. Dieses erhält er durch Zusammengießen kochender Lösungen von Uranylnitrat und $NaJO_3$ in Gegenwart eines großen Überschusses an Salpetersäure. In sehr konzentrierten Lösungen findet sofort eine Ausscheidung statt, in verdünnteren erst bei längerem Stehen bei 60—70°. Es scheiden sich gelbe luftbeständige rhombische Prismen, kombiniert mit Pyramiden, ab.

Arbeitet man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur und in neutraler Lösung bzw. mit Jodsäure, so erhält man einen leichten, hellgelben Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in sehr kleine Nadeln verwandelt, die zu einem Punkte zusammenschießen, so daß kleine rundliche Warzen mit radialer Streifung entstehen, die ebenfalls wasserfreies Uranyljodat darstellen.

Die Analysen stimmen gut mit der Berechnung überein, vorausgesetzt, daß DITTE nicht — wie er schreibt — Uransesquioxyd, sondern UO_3 gemeint, sowie für Uran bereits das von ZIMMERMANN[2] mit 239 bestimmte Atomgewicht genommen hat.

Das Fehlen jeglicher analytischer Details, der näheren Angaben über Waschen und Trocknen der Niederschläge muß besonders hervorgehoben werden.

Im folgenden soll über die Ergebnisse berichtet werden, welche bei der Darstellung von Uranyljodat erhalten wurden.

[1] *Ann. chim. phys.* [6] **21** (1890), 158.
[2] *Annalen* **232** (1886), 273.

I. Lösungen.

1. Uranylnitrat.

Da das Uran. nitric. puriss. geringe Mengen Eisen, Blei und Molybdän enthielt, wurde das Salz mit Äther extrahiert, filtriert vom Äther abdestilliert und die zurückgebliebene, nach F. Soddy[1] zum Teil aus UCH_4O_6 bestehende Masse in HNO_3 gelöst. Zur Lösung wurde NH_4SH zugesetzt, in der Wärme digeriert, filtriert und das Filtrat mit Na_2S gekocht, der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht, hierauf nochmals ausgewaschen und in HNO_3 gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch NH_3 das Uranat gefällt und dieses nach dem Auswaschen in HNO_3 gelöst, die Ammonsalze verjagt und aus verdünnter HNO_3 zweimal umkristallisiert.

Für die Fällungen wurde eine Lösung hergestellt, welche im Kubikzentimeter 0.05 g UO_2 enthielt.

2. Jodatlösungen.

Es wurden kaltgesättigte Lösungen von KJO_3, $KH(JO_3)_2$, $NaJO_3$ und Ammonjodat hergestellt. Die beiden ersteren Präparate waren „pro analysi“ von E. Merck.

3. Jodsäure.

1 ccm der Lösung entsprach 0.067 g HJO_3.

II. Herstellung der Niederschläge.

A. Fällungen mit $NaJO_3$.

a) In der Siedehitze.

α) In Gegenwart von HNO_3.

1. 50 ccm $NaJO_3$-Lösung wurden zum Sieden erhitzt und in ein siedend gehaltenes Gemisch von 60 ccm Uranlösung + 30 ccm konzentrierter HNO_3 unter fortwährendem maschinellem Rühren tropfenweise einfließen gelassen. Der Niederschlag entsteht erst nach einiger Zeit und wurde durch mehrstündiges Stehenlassen bei 60° gesammelt, filtriert, mit stark verdünnter HNO_3 und dann mit Wasser gewaschen, wobei ein Teil in Lösung ging.

[1] F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente, deutsch von M. Iklé, Leipzig 1912, S. 66.

2. 5 g Uranylnitrat wurden in 20 ccm HNO_3 (1 : 1) gelöst, zum Sieden erhitzt und wie oben in eine siedende Lösung von $NaJO_3$ gegossen. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der zunächst aus nahezu weißen, unregelmäßigen Fetzen besteht, nach kurzer Zeit nimmt der Niederschlag beim Stehen bei 60—70° intensiv gelbe Farbe und Kristallgestalt an.

3. Durch Fällung auf kaltem Wege erhaltenes Uranyljodat wird mit HNO_3 (1 : 1) mehreremals bis zur Abscheidung von Kristallen bei 60—70° eingeengt.

β) In Abwesenheit von HNO_3.

4. 50 ccm heiße $NaJO_3$-Lösung wurde in 60 ccm siedende Uranlösung einfließen gelassen. Der Niederschlag fällt anfangs amorph und weißlichgelb, färbt sich aber sehr rasch dunkler und wird kristallinisch.

Nach einstündigem Ausrühren wird an der Saugpumpe filtriert und mit heißem Wasser gewaschen.

5. Es wurde umgekehrt wie in 4. verfahren.

b) Bei Zimmertemperatur.

α) In konzentrierter Lösung.

6. 100 ccm $NaJO_3$ wurden unter Umrühren in 30 ccm Uranlösung eintropfen gelassen; anfangs löst sich der Niederschlag sofort. Später fällt ein leichter, hellgelber Niederschlag. Im Filtrate war infolge des großen Jodatüberschusses nur wenig Uran nachweisbar.

7. In 100 ccm $NaJO_3$-Lösung wurden 120 ccm Uranlösung unter Umrühren eintropfen gelassen. Der anfangs fallende, lichter gefärbte Niederschlag ist leichter löslich. Im Filtrat konnte durch $NaJO_3$ noch weiteres Uranyljodat gefällt werden.

β) In verdünnter Lösung.

8. In 100 ccm halbgesättigte $NaJO_3$-Lösung (4.5 g in 100 ccm) wurden 60 ccm Uranlösung unter Umrühren eintropfen gelassen.

9. Die gleiche Menge $NaJO_3$ wurde in die Uranlösung fließen gelassen. Bei den Niederschlägen 6—9 wurde stets 1—2 Stunden kalt ausgerührt, absetzen gelassen, an der Saugpumpe mit kaltem Wasser Na-frei ausgewaschen.

10. Es wurden 100 ccm halbgesättigte $NaJO_3$-Lösung, ohne umzurühren rasch mit 60 ccm Uranlösung zusammengegossen und sofort filtriert und gewaschen.

B. Fällung mit Ammonjodat.

11. In 200 ccm Ammonjodatlösung wurden 80 ccm Uranlösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren eingetropft. Der Niederschlag wurde vor dem Filtrieren 3 Tage stehen gelassen.

C. Fällung mit Jodsäure.

12. Zu 60 ccm Jodsäure wurden 60 ccm Uranlösung allmählich zugesetzt.

III. Analyse der Niederschläge.

1. Wasserbestimmung.

Die Substanzen wurden stets erst an der Luft bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Im Exsikkator, sowie bereits bei 50° verlieren die Niederschläge A. b) einen Teil ihres Wassers.

Die lufttrockenen Niederschläge wurden bei allmählich gesteigerter Temperatur bis 150° getrocknet, 1—5, 11 und 12 verloren über 150° nur mehr 0.1—0.2 % Wasser. Die so getrockneten Substanzen wurden einer direkten Wasserbestimmung unterworfen, wobei im Schiffchen bis zur vollständigen Zersetzung, die über 250° eintritt, schwach geglüht wurde. Das entweichende Jod wurde durch eine in schwacher Rotglut erhaltene, 16 ccm lange Silberschichte zurückgehalten.

Zur Kontrolle wurde auch bei jenen Niederschlägen, welche bis 150° Wasser verloren, die direkte Wasserbestimmung im getrockneten Luftstrom der lufttrockenen Substanz durchgeführt.

2. Jodatbestimmung.

Da Uransalze, wie ich mich durch Blindversuche mit KJO_3 unter Zusatz von Uranylnitrat überzeugte, nicht stören, so wurden die Niederschläge nach dem Auflösen in Wasser in der üblichen Weise mit $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung, von der 1 ccm = 0.00295 g JO_3 entsprach, titriert.

Die geringe Löslichkeit erschwert diese Bestimmung und erfordert ein großes Flüssigkeitsvolumen. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, die Niederschläge zunächst in möglichst wenig Na_2CO_3-Lösung aufzulösen, hierauf mit H_2SO_4 anzusäuern, wobei der Niederschlag nicht wieder ausfällt und nach dem Entweichen von CO_2 JK zuzusetzen.

3. Uranbestimmung.

Wegen der eingangs erwähnten Schwierigkeiten wurde auf eine direkte Überführung in U_3O_8 durch Glühen verzichtet; vielmehr wurde das Salz zunächst durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl und Cl-Wasser zersetzt, hierauf mit SO_4H_2 eingedampft und dies 2—3mal wiederholt. Das Uran wurde durch Zink in einem Kolben mit Bunsenventil reduziert und nach dem Verfahren von Belohoubek[1] mit $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$-Lösung, von welcher 1 ccm 0.00678 g UO_2 entsprach, titriert.

Nach erfolgter Reduktion wird in eine große Porzellanschale übergespült, wobei zum Nachspülen eine SO_4H_2-Lösung (1 : 10) verwendet wurde, welche nach den Angaben von Mc Coy und Bunzel[2] eine Rückoxydation zu UO_3 verhindert. Das Volumen wurde vor der Titration auf $^1/_2$ Liter gebracht.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und alles auf lufttrockene Substanz gerechnet.

Tabelle 1.

Niederschlag Nr.	Wasserbestimmungen			JO_3	UO_2
	bis 150°	über 250°	Gesamt		
1	0	3.02	3.02	55.0	41.96
2	0	—	—	—	42.40
3	0.30	3.09	3.39	54.13	—
4	0.19	2.93	3.12	54.95	41.80
5	0.13	3.12	3.25	54.73	—
11	0.23	3.26	3.49	54.75	—
12	0	3.01	3.01	—	42.06
6	2.73	2.90	5.63	53.70	40.67
7	3.06	2.84	5.90	53.40	40.96
8	3.0	2.80	5.84	—	40.76
9	2.73	3.20	5.93	—	—
10	—	—	5.65	53.52	41.42

NB. Die Angaben sind in % der lufttrockenen Substanz gegeben. — bedeutet: nicht bestimmt. 0, daß die Bestimmung nichts ergab.

Zur Berechnung der Formeln wurden die Atomgewichte für 1912 benutzt.

Die Niederschläge 1—5, 11 und 12 entsprechen somit der Formel: $UO_2(JO_3)_2.H_2O$, deren theoretische Zusammensetzung ist:

[1] *Journ. prakt. Chem.* **99** (1866), 231.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 367.

$H_2O = 2.83\,\%$
$JO_3 = 54.80$ „
$UO_2 = 42.37$ „

Die Substanzen 6—10 führen zu der Formel: $UO_2(JO_3)_2\,2H_2O$, welche bei der Berechnung ergibt:

$H_2O = 5.49\,\%$
$JO_3 = 53.30$ „
$UO_3 = 41.21$ „

Wie aus den Analysen hervorgeht, kann 1 Mol. Wasser erst bei der vollständigen Zersetzung der Substanz ausgetrieben werden, worauf später zurückgekommen werden wird.

IV. Eigenschaften der Uranyljodate.

a) $UO_2(JO_3)_2H_2O$ zeigt zweierlei Formen.

Typus I: Die in Gegenwart von HNO_3 erhaltenen Niederschläge 1—3 zeigen die bereits von DITTE (l. c.) erwähnten rhombischen Prismen, häufig zu Rosetten und Kreuzen vereinigt.

Mit Jodsäure (12) bei Zimmertemperatur fallen zunächst runde Warzen, deren strahlige Beschaffenheit ich trotz großer Vergrößerung im Gegensatze zu DITTE nicht konstatieren konnte. Später erscheinen daneben Nadeln von prismatischem Typus, durch Pyramiden zugespitzt.

Mit Ammonjodat (11) bilden sich zu Beginn der Fällung unregelmäßige Aggregate neben abgerundeten Blättchen und feinen, kurzen Nadeln. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist der Niederschlag deutlich prismatisch geworden und gleicht Typus I.

Typus II: Die in der Siedehitze ohne Säurezusatz (4.5) erhaltenen Niederschläge bestehen hingegen aus abgestutzten Pyramiden, daneben Sphenoide, Tetraedern ähnlich.

Dampft man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von I am siedenden Wasserbade ein, so erscheint der Rückstand fast nur aus II zu bestehen, ebenso wenn man eine durch Kochen mit Wasser aus I erhaltene Lösung eindampft.

Wird hingegen eine kalt gesättigte wässerige Lösung von I oder II bei 40° eindunsten gelassen, so treten am oberen Rand der Glasschale hauptsächlich Prismen, am Boden ausschließlich Pyramiden auf.

Läßt man eine Lösung von II mehrere Tage in verschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich an den Wänden ein feinkristallinischer Niederschlag vom Typus I ab.

Wird endlich II bei 60—70° mit HNO_3 (1 : 1) durch mehrere Tage digeriert, so geht es in I über.

Daraus geht hervor:

1. I ist schwerer löslich als II.

2. Bei Abwesenheit von Säure und gewöhnlicher Temperatur geht II allmählich in I über, ebenso bei 60—70° in Gegenwart von HNO_3.

3. In der Siedehitze entsteht dagegen II.

4. Bei niedriger Temperatur scheint somit I beständiger zu sein.

Die Bestimmung der Löslichkeit ergab:

100 ccm Wasser von 18° C lösen von I . .	0.1049 g
100 „ „ „ „ „ „ II . .	0.1214 g

In der Siedehitze durch anhaltendes Kochen mit Wasser am Rückflußkühler lösen 100 ccm für I und II 0.2367 g.

Wird die Löslichkeit anstatt auf kaltem Wege (in Schüttelflaschen und Schüttelapparat) nach V. Meyer[1] bestimmt, indem die Substanzen nach dem Kochen mit Wasser am Rückflußkühler, Abkühlen unter Umrühren auf Zimmertemperatur und Filtrieren nach 2 Stunden Stehen durch Titration bzw. Auswägung des Abdampfrückstandes untersucht wurden, so geben I und II zunächst gleiche Löslichkeit, welche aber nach mehrtägigem Stehen unter Ausscheidung von I wieder auf die kleinere Löslichkeit herunter geht.

Durch das Kochen scheint also eine Umwandlung von I in II durch das lange Stehenlassen bei Zimmertemperatur eine Rückumwandlung einzutreten.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts im Pyknometer mit Benzol von der Dichte 0.8761 ergab bei 18° C:

für I	5.220
„ II	5.052

Benzol löst weder, noch wirkt es chemisch auf die Substanzen ein.

I und II zeigen in ihrem Verhalten gegen Säuren das bereits von Ditte und Rammelsberg Gesagte; erwähnenswert ist die Löslichkeit in Alkalikarbonaten, aus welchen Lösungen beim Ansäuern auch nach dem Auskochen der CO_2 nichts gefällt wird.

[1] *Berl. Ber.* 8 (1875), 999.

Gesättigte $NaJO_3$-Lösung verringert die Löslichkeit von II auf 0.0076 g in 100 ccm, Uranylnitratlösung auf 0.1154 g in 100 ccm.

Wird mit gesättigter KCl- oder KNO_3-Lösung gekocht, so tritt Zersetzung ein.

Ein aliquoter Teil des Filtrates wurde auf JO_3, ein anderer auf UO_2 untersucht. Während im Niederschlag auf $1\,UO_2$ $2\,JO_3$ kommen, so wurde im Filtrat gefunden: $UO_2 : JO_3$ 1 : 0.87; ein zweites Mal 1 : 0.76.

Der ungelöst gebliebene Niederschlag hatte nach dem Auswaschen noch 2.11 % K und nur 37.08 % UO_2! Chlor konnte in ihm nicht nachgewiesen werden.

Es kann mithin auf eine Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$2\,UO_2(JO_3)_2 + 2\,KCl \longrightarrow UO_2Cl_2 + UO_2K(JO_3)_3 + KJO_3$$

geschlossen werden, worauf ich noch zurückkomme.

b) $\mathbf{UO_2(JO_3)_2.2H_2O}$ ist wesentlich lichter gelb gefärbt, es besteht aus regellosen, oft baumartig verzweigten Aggregaten. Beim Versuche, es aus Wasser umzukristallisieren, geht es — je nach den Bedingungen in I oder II über.

In Wasser ist es leichter löslich: 0.2044 g in 100 ccm von 18° C. Sein spez. Gew. = 3.911.

Uranyl-K-Jodat.

Wird eine Uranlösung, 1 mg UO_2 in 1 ccm enthaltend, mit gesättigter $NaJO_3$-Lösung versetzt, so entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag. Derselbe bildet sich aber sofort, wenn man gesättigte KCl- oder KNO_3-Lösung zusetzt. Setzt man zu 1 ccm gesättigter $NaJO_3$-Lösung 1 ccm Wasser und hierauf 1 ccm gesättigte KCl-Lösung hinzu, so entsteht kein Niederschlag von KJO_3.

Mit KJO_3 entsteht hingegen sofort ein weißer, voluminöser Niederschlag. Die Reaktion wird durch Na- oder $NH_4C_2H_3O_2$, sowie Na-Formiat aufgehoben! Die Empfindlichkeitsgrenze liegt unterhalb 0.2 mg UO_2 in 1 ccm, wo noch eine deutliche, erst allmählich erscheinende Opaleszenz wahrnehmbar ist.

Eine Prüfung des Niederschlages ergab — wie vorauszusehen war, da ja $NaJO_3$ reicher an JO_3 und etwas leichter löslich als KJO_3 ist —, daß derselbe K-haltig ist. Für die Fällung erscheint ein großer Überschuß, mindestens 5 Mol. KJO_3 auf $1\,UO_2$ erforderlich.

Im folgenden soll zunächst die Herstellung der Niederschläge beschrieben werden.

I. Fällungen.

1. Mit KJO_3.

a) In der Kälte.

13. 20 ccm Uranlösung wurden tropfenweise unter stetem Umrühren in 80 ccm KJO_3-Lösung einfließen gelassen; es entsteht sofort ein Niederschlag.

14. Wird umgekehrt verfahren, so löst sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder auf, erst nach Zusatz von 5 ccm KJO_3 entsteht eine bleibende Fällung.

15. Zu 20 ccm Uranlösung, die mit 80 ccm kaltgesättigter KNO_3-Lösung vermischt wurden, 80 ccm KJO_3-Lösung zugesetzt. Im Filtrat konnte mit KJO_3 noch eine Fällung erzielt werden!

b) In der Siedehitze.

16. 60 ccm Uranlösung wurden zum Sieden erhitzt und 150 ccm heiße KJO_3-Lösung unter fortwährendem Sieden und Rühren eingetragen.

17. Die Uranlösung wurde vorher mit KNO_3 gesättigt und diese in eine siedende KJO_3-Lösung eintropfen gelassen.

2. Mit $KH(JO_3)_2$.

18. Es wurden 20 ccm Uranlösung in 220 ccm kaltgesättigte $KH(JO_3)_2$-Lösung bei Zimmertemperatur gegossen.

3. Mit $NaJO_3$ in Gegenwart von KNO_3.

19. 50 ccm gesättigte $NaJO_3$-Lösung wurden mit KNO_3 versetzt, so daß alles in Lösung blieb, in diese Lösung wurden allmählich 60 ccm Uranlösung eintropfen gelassen.

Die erhaltenen Niederschläge setzten sich schlechter ab als die aus Uranyljodat bestehenden, die in der Siedehitze erhalten wurden, dagegen besser als die kaltgefällten Uranyljodate.

Da, wie später noch gezeigt werden wird, viel Wasser zersetzt, so mußten die Niederschläge an der Saugpumpe zunächst vollständig trocken gesaugt werden. Hierauf wurden sie mit kaltem Wasser in Portionen von 15—20 ccm unter jedesmaligem vollständigen Absaugen gewaschen.

Für 5 g Niederschlag wurden etwa 100 ccm Wasser verwendet. Zur Kontrolle wurde ein solcher Waschversuch durchgeführt, bei welchem KCl vor der Fällung zugesetzt worden war. Nach dem Auswaschen mit obigen Wassermengen war Uran und Jodat stets nachweisbar wegen der Löslichkeit des Niederschlags; Cl konnte nach dem Ansäuern mit konzentrierter HNO_3 nur als schwache Opaleszenz mit $AgNO_3$ nachgewiesen werden. Auf eine absolute Reinheit der Niederschläge mußte mit Rücksicht auf ihre Zersetzlichkeit verzichtet werden.

II. Analyse der Niederschläge.

1. Wasser.

Das Kristallwasser wurde durch Trocknen der lufttrockenen Fällungen bis 175° vollständig entfernt. Die Niederschläge — mit Ausnahme von 16. — erwiesen sich nachher als wasserfrei. Zur Kontrolle wurde stets auch die direkte Wasserbestimmung durchgeführt.

2. Uran und Jodat wie früher.

3. Kaliumbestimmung.

Die Fällungen wurden mit HCl und Chlorwasser mehreremals auf dem Wasserbad eingedampft, mit einem mäßigen Überschuß von $PtCl_6H_2$ versetzt, wieder fast vollständig eingedampft und 96% Alkohol hinzugegeben, in welchem sich UO_2Cl_2 löst.

Nach dem uranfreien Auswaschen mit Alkohol wird auf gewogenem Filter bei 110° getrocknet und zur Kontrolle durch Glühen in Platin übergeführt.

Tabelle 2.

Niederschlag Nr.	Wasserbestimmungen			JO_3	UO_2	K
	bis 175°	über 250°	Gesamt			
13	5.90	0	5.90	59.28	30.30	4.62
14	—	—	—	57.60	—	3.87
15	—	0	—	59.42	30.32	4.70
16	0.82	3.01	3.83	55.09	42.09	0
17	5.64	0	5.64	59.40	30.65	4.30
18	7.03	—	7.03	—	—	3.27
19	6.07	0	6.07	—	—	4.71

Die Analysenresultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß man am besten bei Zimmertemperatur

arbeitet, und zwar in der Weise, daß die mit KNO_3 gesättigte Uranlösung in die gesättigte KJO_3-Lösung unter Umrühren tropfenweise einfließen gelassen wird.

Die Fällung mit $KH(JO_3)_2$ liefert ein durch Uranyljodat verunreinigtes Produkt (18).

In der Siedehitze — bei Abwesenheit anderer K-Salze, besonders wenn die Jodatlösung in die Uranlösung gegossen wird, erhält man nur Uranyljodat.

Hingegen gelingt es bei großem Überschuß an $NaJO_3$ und in Gegenwart von viel Kaliumsalzen K-Uranyljodat zu fällen (19).

Auch durch Kochen von Uranyljodat mit K-Salzen wird, wie früher gezeigt wurde, ein Teil des Niederschlags in das K-Uranyljodat übergeführt.

Der Wassergehalt wurde im allgemeinen zu niedrig, der Jodat- und K-Gehalt zu hoch gefunden, was mit der nicht vollständigen Reinheit des Niederschlags zusammenhängt.

Immerhin berechtigen die analytischen Daten zur Aufstellung der Formel: $\mathbf{KUO_2(JO_3)_3 . 3H_2O}$.

Die Rechnung ergibt die folgende Zusammensetzung:

H_2O	6.08%
JO_3	59.07 „
UO_2	30.44 „
K	4.41 „

III. Eigenschaften des Kaliumuranyljodats.

Es bildet ein hellgelbes Pulver, das beim Verlust des Kristallwassers sich dunkler färbt. Eine deutliche Kristallgestalt konnte nicht wahrgenommen werden, da der Niederschlag ungemein fein ausfällt und ein Umkristallisieren wegen der schon früher erwähnten Zersetzlichkeit durch Wasser untunlich ist.

Das wasserhaltige Salz hat das spez. Gew. = 3.706; wasserfrei = 4.449.

Beim Erhitzen schmilzt es zu einer orangegefärbten glasartigen Masse, wobei J und O entweichen.

Die schon mehrfach erwähnte Zersetzlichkeit durch Wasser, insbesondere beim Kochen, welche es auch erklärlich macht, daß in dem wässerigen Auszug ein großer Überschuß an KJO_3 neben Uranyljodat vorhanden ist, wurde durch folgende Versuche studiert.

a) Verhalten gegenüber kochendem Wasser.

Etwa 1 g des Salzes wurde am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht, nach dem vollständigen Abkühlen unter Umrühren durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

In 100 ccm des Filtrats wurden durch die Uranbestimmung 0.108 g Uranyljodat gegenüber 0.249 g KJO_3, welches durch die JO_3- und K-Bestimmung ermittelt worden war, gefunden.

Dies deutet also auf eine Abgabe von KJO_3 an das Wasser.

b) Verhalten gegenüber kaltem Wasser beim Waschen.

1 g des bereits an der Saugpumpe — wie oben angegeben — gewaschenen Niederschlags wurde auf ein Filter von 7 cm Durchmesser gebracht und stets mit 10 ccm Wasser von Zimmertemperatur gewaschen, wobei die folgende Portion erst nach dem völligen Ablaufen des vorhergegangenen unter kräftiger Bewegung des Niederschlags aufgespritzt wurde.

In den ersten fünf Filtraten variierte der Jodatgehalt pro Kubikzentimeter zwischen 1.8—2 mg JO_3, der Urangehalt zwischen 0.8 bis 0.9 mg UO_2. In den letzten drei Filtraten wurden pro 1 ccm 1.0 bis 1.2 mg JO_3 und 0.75—0.80 mg UO_2 gefunden.

Es geht also mehr KJO_3 in Lösung als dem Verhältnis zu UO_2 im Filtrate entspricht.

Nach dem Waschen mit 85 ccm Wasser enthielt der Niederschlag noch $^2/_3$ seines ursprünglichen K-Gehaltes.

Bei einem zweiten analogen Versuch wurde 16mal mit je 6 bis 7 ccm gewaschen und im zurückgebliebenen Niederschlag noch $^2/_5$ der theoretischen K-Menge gefunden.

Der so behandelte, bei 175° getrocknete Niederschlag verlor erst bei vollständiger Zersetzung noch 1.2% H_2O, was auf seinen Gehalt an $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ deutet!

c) Verhalten gegen Uranylnitratlösung.

Der Niederschlag gibt an diese Lösung ebenfalls K ab. 100 ccm des Filtrats enthielten 0.118 g Uranyljodat (aus der JO_3-Bestimmung gerechnet) und 0.023 g KNO_3 (als K bestimmt). Es muß also eine Umsetzung im Sinne der Gleichung stattgefunden haben:

$$2\,UO_2(JO_3)_3K + UO_2(NO_3)_2 \rightleftarrows 3\,UO_2(JO_3)_2 + 2\,KNO_3.$$

Wird, wie schon früher erwähnt, Uranyljodat mit K-Lösung gekocht, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

d) Löslichkeit in gesättigter KJO_3-Lösung.

In 100 ccm des Filtrats wurden nur 0.020 g UO_2 gefunden.

K-Uranyljodat wird demnach insbesondere durch kochendes Wasser, Uranylnitratlösung, sowie verdünnte Salzlösungen überhaupt zersetzt unter Abgabe von KJO_3 und Bildung des Uranyljodats; auch reines kaltes Wasser wirkt bei längerer inniger Berührung zersetzend. In KJO_3-Lösung ist es begreiflicherweise am wenigsten löslich.

Aufstellung der Konstitutionsformeln.

Hier sollen vor allem das Uranyljodat mit 1 Mol. Wasser und das durch Trocknen frei gemachte K-Uranyljodat betrachtet werden.

Typus I beginnt bei 265° Jod abzugeben, II bei 253°, Wasser wird erst bei vollständiger Zersetzung frei.

Kaliumuranyljodat verliert sein gesamtes Wasser bereits bei 175°. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß 1 Mol. H_2O durch KJO_3 ersetzt wurde.

Im Sinne Werners[1] könnte von einem Anlagerungshydrat $(H_2O)\cdots UO_2(JO_3)_2$ gesprochen, daher der Kaliumverbindung die Formel $(KJO_3)\cdots UO_2(JO_3)_2$ gegeben werden.

Nun reagieren aber die wässerigen Lösungen von Uranyljodat stark sauer. 100 ccm einer Lösung, 0.1141 g $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ enthaltend, ergaben eine J-Ausscheidung bei bloßem Zusatz von JK, welche 2.6 $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat verbrauchte, was 0.00026 g H·, bzw. 0.23% saurem H entspricht.

Derselbe Wert wurde auch erhalten, wenn eine Lösung der gleichen Konzentration von $UO_2(JO_3)_2.2H_2O$ untersucht wurde.

Nun reagieren aber die meisten Uranylsalze infolge Hydrolyse sauer; ich habe daher einen Parallelversuch mit einer Uranylnitratlösung durchgeführt. Letztere enthielt 0.086 g reines Uranylnitrat in 90 ccm, wozu noch 10 ccm KJO_3-Lösung, 0.014 g KJO_3 enthaltend, zugesetzt wurden. Die Lösungen waren daher äquimolar in bezug auf Uranyljodat und -nitrat. Durch JK wurde eine Jodmenge zur Ausscheidung gebracht, welche für 100 ccm 1.05 ccm Thiosulfat verbrauchte; die Lösung bläute nach etwa 5 Minuten nach, was wahrscheinlich durch HNO_2-Spuren verursacht worden ist; die Uranyljodatlösung zeigte diese Erscheinung nicht.

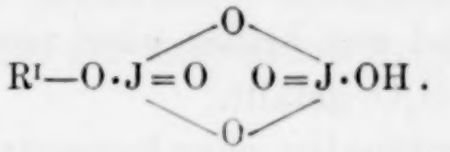
[1] A. Werner, Neuere Anschauungen aus dem Gebiet d. anorg. Chemie, 2. Aufl., Braunschweig 1909, S. 110.

Der Verdünnungsgrad, bezogen auf je 1 Mol. HNO_3, bzw. HJO_3 $v = 225$ l.

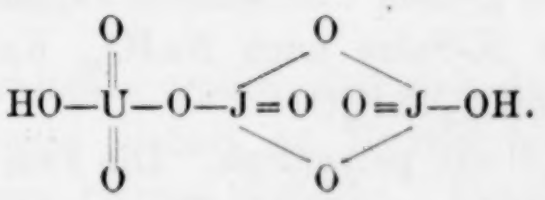
W. Ostwald[1] bestimmte die molare Leitfähigkeit für HJO_3 für $v = 256$ l, $\lambda = 348$. Kohlrausch[2] fand für HNO_3 beim Verdünnungsgrad $v = 200$ l, $\lambda_{18} = 371$. Wir können also bei unserem Verdünnungsgrad von 225 annehmen, daß die HNO_3 um etwa 6% stärker dissoziiert ist, daher das Uranylnitrat um diesen Betrag stärker hydrolysiert erscheint; wodurch sich 1.05 ccm Thiosulfat auf etwa 1 ccm reduzieren. Wird dieser Betrag von 2.6 ccm abgezogen, so bleiben 1.6 ccm für die saure Wirkung des Uranyljodats, was 0.00016 g $H^{\cdot}$ oder 0.14% saurem H entspricht.

Bei Annahme von 1 Atom Säure-H in $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ ist der Prozentgehalt an saurem H 0.157%.

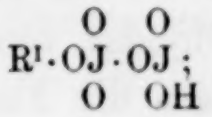
Dieses Resultat zeigt, daß eine solche Annahme berechtigt erscheint. A. Rosenheim und O. Liebknecht[3] haben nachgewiesen, daß die Jodsäure eine zweibasische Säure ist. Sie fassen die Bijodate als „atomistische Verbindungen der Zusammensetzung $R^{I}HJ_2O_6$" auf und geben ihnen im Sinne Blomstrands[4] die Formel:



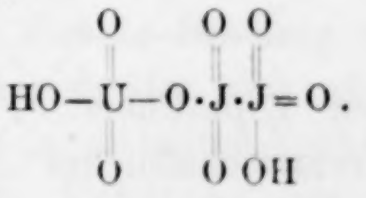
Demnach mußte die Formel für $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ geschrieben werden:



Nach A. Werner[5] handelt es sich bei den Bijodaten um einen „Polymerisationsvorgang"; die Formel wäre dann für Bijodate:



also für das Uranyljodat:



---

[1] *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **32** (1885), 300.

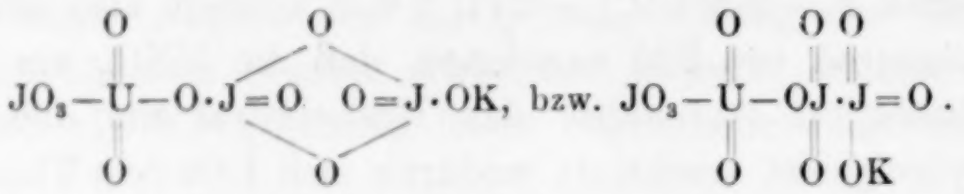
[2] Abegg, Handb. d. anorg. Chemie, 3. Bd., 3. Abt., Leipzig 1907, S. 162.

[3] *Annalen* **308** (1899), 52.

[4] *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **40** (1889), 305.

[5] l. c. S. 110.

Kaliumuranyljodat gibt in kaltem Wasser gelöst, bei der JK-Zugabe stets Werte, die niedriger liegen, woraus auf Substitution von HJO_3 durch KJO_3 geschlossen werden kann. Dann ergeben sich aber für Kaliumuranyljodat die Formeln:



Der Wasserstoff der an UO_2 gebundenen OH-Gruppe dürfte demnach keine sauren Eigenschaften haben.

Das Uranyljodat ist daher als ein „Hydroxyl-Uranyl-bijodat" zu bezeichnen; sein K-Salz als ein „Jodato-Uranyl-Kalium-bijodat."

Zusammenfassung.

Es wurde im vorstehenden nachgewiesen:

1. Die Angaben über ein wasserfreies Uranyljodat, sowie über eines mit 5 Mol. H_2O sind unrichtig.

2. Uranyljodat wird aus heißer oder saurer Lösung mit Alkalijodaten als $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ gefällt.

3. Aus kalten, verdünnten oder konzentrierten Lösungen fällen Alkalijodate, mit Ausnahme von KJO_3, das Dihydrat: $UO_2(JO_3)_2.2H_2O$.

4. KJO_3 fällt, im großen Überschusse zugesetzt, bzw. in Anwesenheit großer Mengen K-Salze auch $NaJO_3$, Kaliumuranyljodat von der Formel: $K(UO_2)(JO_3)_3.3H_2O$.

5. $UO_2(JO_3)_2.H_2O$ ist polymorph. Die zwei Modifikationen, vom prismatischen und vom pyramidalen Typus unterscheiden sich durch ihr spezifisches Gewicht und ihre Löslichkeit. Die beständigere Form bei gewöhnlicher Temperatur ist das erstere.

6. Uranyljodat ist ein Bijodat von der Formel: $(OH)UO_2JO_3.JO_3H$, während für das K-Salz die Formel: $(JO_3)UO_2JO_3.JO_3K$ gefordert wird.

Herrn k. k. Professor Dipl.-Chem. J. C. Jarka soll auch an dieser Stelle für sein freundschaftliches Interesse wärmstens gedankt werden.

Reichenberg, Chem. Laboratorium d. k. k. Staatsgewerbeschule, Nov. 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1912.

Über Ultramarinverbindungen.

(II. Mitteilung.)

Von

L. Wunder.

Erhitzt man Ultramarinrot ohne weiteres an der Luft, so gibt es eine graue oder weißliche Asche. Sorgt man jedoch für vollständigen Lufabschluß durch Einstampfen des Rots in einen Porzellantiegel, dessen Deckelfuge mit Ton zugestrichen wird und der in einen zweiten Porzellantiegel gestellt wird, so bildet sich bei dunkler Glut ein schönes Blau. Dabei tritt ein Gewichtsverlust von 7.43 % ein:

8.4986 g Rot verlieren 0.6024 g.

Dieser Gewichtsverlust besteht fast ausschließlich in einem Austritt von Wasser, wie sich aus der ungefähren Proportionalität der übrigen Bestandteile ergibt:

	SiO_2	Al_2O_3	Gesamt-S	Na
Ausgangsmaterial (Rot)	40.86	28.65	7.22	11.19
Glühprodukt (Blau)	45.24	29.98	7.93	12.20

Wer aber daraus schließen wollte, daß sich das Blau vom Rot nur durch einen geringeren Gehalt an Hydroxylgruppen unterscheide, würde einem schweren Irrtum verfallen. Denn das neue Blau wird von kalten, verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Schwefelmilchabscheidung zersetzt, während Rot bekanntlich mit verdünnten Säuren keinen Schwefelwasserstoff, sondern nur SO_2 entwickelt. Es hat also bei der Bildung von Blau aus Rot eine innere Umlagerung stattgefunden, welche einen Teil des Schwefels wieder in direkte Bindung an Natrium gebracht hat.

Das neue Blau unterscheidet sich aber auch von den fabrikmäßig als Ultramarinblau dargestellten Verbindungen; denn während diese sämtlich beim Erhitzen im chlorhaltigen Chlorwasserstoffstrom zwischen 170° und 250° in Violett übergehen, wird das neue Blau dadurch in keiner Weise verändert. Ich unterscheide es daher fortan als Blau zweiter Ordnung von den bisher bekannten Blauen erster Ordnung.

Ich habe früher gezeigt, daß man Blau erster Ordnung durch Erhitzen mit Phosphor und Kohlenstofftetrachlorid im Einschmelzrohr bei 130—140° zu Ultramarinweiß reduzieren kann.[1] Unterwirft man Blau zweiter Ordnung derselben Behandlung, so erhält man selbst bei 190° nur eine vorübergehend schmutzigblaue Färbung, die sich beim Glühen der Substanz auf Kohle vor dem Lötrohr wieder in reines Blau verwandelt.

Durch Kochen mit Merkuronitratlösung tauscht das Blau zweiter Ordnung einen Teil seines Natriums unter Graublaufärbung gegen einwertiges Quecksilber ein, wie das Blau erster Ordnung; während aber dieses nach dieser Behandlung beim Glühen einen in der Hitze gelben, beim Erkalten blau werdenden Körper hinterläßt, gibt das mit Hg substituierte Blau zweiter Ordnung beim Glühen unter Quecksilberverlust einen schön blauen Körper, der auch in der Hitze blau bleibt, wenn auch mit schmutziger Tönung. Er ist gegen Säuren beständiger als das Blau zweiter Ordnung, aber nicht so beständig, wie jener merkwürdige Körper, der in der Hitze die Farbe wechselt.

Die Beständigkeit der blauen Ultramarine gegen verdünnte Säuren, Alaunlösung und „neutralen" Alaun scheint überhaupt dem Kieselsäuregehalt proportional zu sein; deshalb ist das Blau zweiter Ordnung gegen kalte, verdünnte HCl 3—4mal so lang beständig als gewöhnliches Blau und wird von Alaunlösung bei dreiwöchiger Berührung und nachfolgendem Kochen nur unmerklich angegriffen. Von neutralem Alaun wird es aber beim Kochen schnell zerstört.

Früher wurde die Tatsache mitgeteilt, daß das graublaue natriumhaltige Merkuroultramarin durch Verlust seines Quecksilbers (beim Erhitzen) einen in der Kälte rein blauen Körper hinterließ. Daraus und aus vielen anderen Beobachtungen über die Verfärbung des Ultramarinblaus bei der Substitution des Natriums durch andere Metalle schloß ich, daß der Natrium- bzw. Alkaligehalt für die blaue Farbe wesentlich sei. Um die Vermutung zu prüfen, wurde durch sehr starkes Erhitzen (nahezu 180°) mit Merkuronitratlösung im

[1] Dieser Vorgang ist eine indirekte Reduktion nach folgendem Gleichungsschema:

$$\text{I.}\quad 2\,P + 3\,CCl_4 = 2\,PCl_3 + 3\,C''Cl_2$$
$$\text{II.}\quad 3\,C''Cl_2 + 3\,O\ (\text{aus dem Blau}) = 3\,COCl_2\,.$$

Dies wurde dadurch erkannt, daß 1. gelber Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst, das Blau unter den gleichen Bedingungen gar nicht angreift, und daß 2. bei Anwendung von CCl_4 stets eine Menge Phosgen gebildet wird.

Schießrohr das gesamte Natrium des Blaus zweiter Ordnung durch einwertiges Quecksilber ersetzt. Es entstand ein zeisiggelbes Produkt. Da das Filtrat ganz frei von Aluminium war, da der Körper ferner von Säuren unter Bildung schwarzen Quecksilbersulfids zersetzt wurde, so war er offenbar ein unzersetztes Substitutionsprodukt. Seine gelbe Farbe und die Tatsache, daß er beim Glühen grau (nicht blau) wurde, sprachen für die oben genannte Ansicht, welche durch das Verhalten der Substitutionsprodukte des Rots und Violetts eine weitere Bestätigung finden sollte. Eine sorgfältige Untersuchung des zeisiggelben Körpers ergab denn auch die völlige Abwesenheit von Natrium.

Ultramarinviolett, welches um ein Sechstel weniger Natrium als das Blau erster Ordnung enthält, läßt sich bei 160° im Einschmelzrohr durch Bleiacetatlösung in einen grauen Körper verwandeln. Bei derselben Temperatur wurde es durch Silbernitrat in eine lehmgelbe Substanz verwandelt, welche natriumfrei war und statt dessen Silber enthielt.

Dieses lehmgelbe Silberderivat des Violetts gibt beim Schmelzen mit Jodkalium neben gelbem Jodsilber ein schönes, aber düsteres Kaliumblau, beim Schmelzen mit Lithiumchlorid ein ebenso gefärbtes Lithiumblau. Diese Rücksubstitutionsreaktionen beweisen wohl unwiderleglich, daß die lehmgelbe Substanz kein Zersetzungs-, sondern ein Substitutionsprodukt ist, welchem die konstitutiven Eigenschaften des Ultramarins zukommen. Man könnte vielleicht erwarten, daß die Umsetzungsprodukte mit KJ und LiCl wieder violett gefärbt sein sollten. Allein Violett gibt beim Glühen unter Luftabschluß ein Blau zweiter Ordnung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das aus Rot erhaltene, was mit der von J. Wunder bereits angenommenen[1] hydratischen Natur des Violetts und Rots im Einklang steht. Man durfte also erwarten, aus dem lehmgelben Silberderivat durch Behandlung mit NaCl, KJ, LiCl in Gegenwart von Wasser violette Stoffe zu erhalten. Mit NaCl und KJ führten mehrere Versuche auch im Einschmelzrohr zu keinem Ergebnis. Dagegen entstand mit konzentrierter LiCl-Lösung bereits beim Kochen im Reagenzrohr ein düster violettes Produkt, und bei den Schmelzproben mit Chlorlithium bildete sich im Bereich der Kristallwasserdämpfe sogar ein deutlicher Ring leuchtenden Rotvioletts.

---

[1] *Chem.-Ztg.* **25** (1911), 221.

Das wertvollste Ergebnis dieser Versuche dürfte der Nachweis sein, daß das Violett nach seinem chemischen Verhalten nun zweifellos als selbständiger Körper zu betrachten ist. Die Versuche über direkte Herstellung von Kalium-, Lithium-, Rubidium-, Cäsium-Rot und Violett, welche nach diesen vorläufigen Erfahrungen einige Aussicht auf Erfolg haben, sind bereits eingeleitet.

Da sich das Einschmelzen mit Jodkalium bzw. Lithiumchlorid als eine ausgezeichnete Identifizierungsreaktion für substituierte Ultramarine erwies, so wurde sie nachträglich auf die bereits früher von mir dargestellten Cadmium-, Blei- und Ferrosubstitutionsprodukte angewendet. Sie ergaben sämtlich den Umschlag in Blau, der infolge des Farbengegensatzes besonders beweiskräftig erscheint.

Auch Ultramarinrot läßt sich ohne Mühe durch Behandlung mit konzentrierten Lösungen von $HgNO_3$, $AgNO_3$ und Bleiacetat in die entsprechenden Schwermetallsilikate umwandeln. Die dazu erforderlichen Temperaturen schwankten zwischen 130° und 180°. Die natriumfreien Substitutionsprodukte zeigen keine Spur von rötlicher Färbung mehr: das Merkurosilikat ist gelb und hinterläßt beim Glühen unter Entweichen von Hg-Dämpfen einen weißen Rückstand. Wenn man durch Niederhalten der Temperatur nur einen Teil des Natriums in Rot durch einwertiges Quecksilber ersetzt, so hinterläßt die rötlichgraue Substanz beim Glühen unter Luftabschluß ein gelblichgraues Pulver, welches beim Glühen an der Luft schön blau wird. Zusatz von Jod erleichtert den Austritt des Quecksilbers, ohne bei der Abwesenheit von Wasser der oxydierenden Wirkung des späteren Luftzutritts vorzugreifen. Noch schöner erhält man die Leukoverbindung (denn um diese kann es sich nur handeln) durch Erhitzen der rötlichgrauen Substanz im Schwefelwasserstoffstrom. Dann genügt bereits der Luftzutritt beim Öffnen des noch warmen Apparates, um die Oxydation zu Blau zu vollbringen.

Das Blau verhält sich gegenüber Säuren normal, es bildet H_2S, S und SO_2 mit ihnen. — Die Entstehung der Leukoverbindung ist ziemlich klar: ein Teil des Merkuronitrats wirkte unter Übergang in basisches Merkurinitrat reduzierend auf die im Rot enthaltenen Oxydationsstufen des Schwefels. Quantitative Untersuchungen führten bis jetzt mangels genügend reiner Substanzen zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Das Silberderivat des Rots ist von graubrauner Farbe und enthält kein Natrium mehr. Es gibt beim Schmelzen, mit Jodkalium

blaues Kaliumultramarin (zweiter Ordnung), mit Lithiumchlorid dunkelblaues Lithiumultramarin (zweiter Ordnung), mit Natriumchlorid blaues Natriumultramarin zweiter Ordnung.

Eine Rücksubstitution des Silbers durch Alkalimetall auf nassem Weg gelang bei den bisher erreichbaren Temperaturen im Einschmelzrohr nicht, obgleich das Schmelzprodukt mit Lithiumchlorid im Bereich des Kristallwasserdampfes Spuren von Rötung zeigte. Beim Schmelzen mit wasserfreiem Bortrioxyd gibt das Silberderivat unter Entwickelung von SO_2 ein gelbes Glas. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt neben SO_2-Entwickelung Dunkelfärbung (infolge Bildung von Silbersulfid) ein, was auf eine zunächst unerklärliche Bindung von einem Teil des Schwefels direkt an Metall deutet, wenn man nicht annehmen will, daß die S_2O_3-Gruppe der Formel von J. Wunder in SO_2 und S zerfällt und daß der sonst als Schwefelmilch erscheinende Schwefel sich mit dem Silber verbindet.

Das Bleiderivat des Rots ist bläulich grau und entsteht, gleich dem Silberderivat, in homogenster Beschaffenheit und quantitativer Ausbeute. Das Filtrat ist dementsprechend frei von Al und SiO_2. Beim Glühen auf Kohle schmilzt der Körper zu einem gelblichen Glas, mit Jodkalium geschmolzen, gibt er blaues Kaliumultramarin zweiter Ordnung und gelbes Bleijodid; beim Schmelzen mit NaCl entsteht wenigstens am Rand der Schmelze eine blaue Färbung.

Schmelzendes Ätznatron löst das Bleiderivat auf; beim Aufnehmen der Schmelze mit Wasser scheidet sich PbS ab. Kochende Lösungen von KJ, NaCl, NaOH greifen es nicht an. Von Schwefelwasserstoffwasser wird es sofort geschwärzt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt es sich unter vorübergehender Schwärzung zu einem weißen Brei.

Versuche, im Schießrohr bei 200° mittels NaCl und KJ eine Rücksubstitution des Bleis zu bewirken, hatten keinen Erfolg.

Über die Natur der blauen Farbe.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden mehrere blaue Körper von verschiedenem Reaktionscharakter erhalten und mit denjenigen anders gefärbten Ultramarinkörpern verglichen, welche durch ihre leichte Überführbarkeit in Blau eine nahe konstitutive Verwandtschaft zu diesem bezeugten. Es hat sich nun feststellen lassen, daß die Eigenschaft der blauen Farbe an drei wesentliche Bedingungen gebunden ist. Diese sind:

1. das Vorhandensein von Alkalimetall;
2. ein Teil des Schwefels muß direkt an Metall gebunden sein;
3. ein Teil des Schwefels muß in niederer Oxydstufe vorhanden sein.

Die erste Bedingung gründet sich auf das Verhalten der Schwermetallsubstitutionsprodukte, deren Farbe nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalimetall an Blau streift; sie gründet sich hauptsächlich auf das Verhalten der Merkuroderivate, welche bei unvollständiger Substitution ein reinblaues Glühprodukt hinterlassen, bei vollständiger ein farbloses.

Die zweite Bedingung ist aus der Beobachtung abgeleitet, daß sämtliche Blaue mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln; selbst Blaue zweiter Ordnung verhalten sich so, obgleich sie ohne (äußere) Reduktion aus Rot oder Violett entstanden sind, die mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff, sondern nur Schwefeldioxyd entwickeln.

Die dritte Bedingung für das Auftreten der blauen Farbe ergibt sich aus der Beobachtung, daß Ultramarinblau durch starke Reduktionsmittel in Weiß und dieses wieder durch Oxydationsmittel in Blau übergeführt werden kann. Beide Prozesse sind sogar, wie hier gezeigt wurde, auf nassem Wege durchführbar.

Joseph Hoffmann[1] hat durch die Untersuchung des Knappschen Borultramarins gezeigt, daß weder das Aluminium noch die Kieselsäure für die blaue Farbe wesentlich sind; denn das Aluminium ist im Borultramarin durch Bor, die Kieselsäure durch eine Polyborsäure ersetzt. Aber auch dieser merkwürdige Körper genügt den oben aufgestellten drei Bedingungen, da er Natrium, Sulfidschwefel und oxydierten Schwefel enthält, wie der genannte Forscher ausdrücklich feststellt.

J. Hoffmann glaubt jedoch,[2] aus dem wechselnden und stets geringen (1.20 %) Schwefelgehalt der Borultramarine die alte[3] Auffassung bestätigen zu müssen, daß die blaue Farbe durch eine Art von kolloidal beigemischtem Schwefel verursacht sei, obwohl er anfangs die konstitutive Bindung des Schwefels für die blaue Farbe für wahrscheinlicher hielt. Mir erscheint die Annahme kolloidalen

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **19** (1906), 1089.
[2] *Chem.-Ztg.* **92** (1910), 821.
[3] Noellner, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **108**, 19. — Knapp, *Journ. prakt. Chem.* **38**, 48.

Schwefels mit dem chemischen Verhalten der blauen Aluminiumultramarine nicht vereinbar.

Da die Reaktion der Borultramarinmischung am besten zwischen 800° und 1000° erfolgt, so muß sich stets der größte Teil des beigemengten Schwefels vor Beginn der Reaktion aus der Mischung verflüchtigen, woraus sich die geringen und wechselnden Mengen desselben im Reaktionsprodukt ungezwungen erklären. Auch das Schwefelnatrium vermag nicht viel mehr sulfidisch gebundenen Schwefel in die Masse zu bringen, da es in der Glühhitze selbst in verschlossenen Porzellantiegeln außerordentlich schnell oxydiert, wenn nicht kohlenstoffreiche Reduktionsmittel zugegen sind. Stellt man Borultramarin unter Bedingungen dar, die dem sulfidischen Schwefel das Entweichen in der Hitze nicht gestatten, z. B. durch Erhitzen von Boratschmelzen im Schwefelwasserstoffstrom, so wird es nach J. Hoffmanns Angaben schwefelreicher und fast schwarz. Die dunkle Färbung des Blaus hängt in diesem Fall wohl mit dem „lasierenden" Charakter der glasigen Boratschmelze zusammen, welche dem blauen Farbstoff als Träger dient. Bringt man Aluminiumultramarinblau mit stark lasierenden Trägern zusammen, z. B. mit PCl_3, CS_2, Petroleum, so erscheint es gleichfalls fast schwarz.

Sendelbach bei Lohr a. M., Privatlaboratorium des Verfassers.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1912.

Über die Bildung von Unterphosphorsäure bei der Corneschen Reaktion.

Von

Fritz Tauchert.

Läßt man nach Corne[1] gelben Phosphor in der Wärme auf Kupfernitratlösung einwirken, so bilden sich Phosphorsäure, phosphorige Säure und Unterphosphorsäure; außerdem treten auf metallisches Kupfer, Kupferphosphid, Stickoxyd und Ammoniak. Hat sich die Lösung entfärbt, so filtriert man ab und neutralisiert zur Hälfte mit Soda; beim Stehenlassen kristallisiert saures unterphosphorsaures Natrium $Na_2H_2P_2O_6.6H_2O$ aus.

In ähnlicher Weise wie Corne erhielt Philipp[2] Unterphosphorsäure in Form ihres Silbersalzes durch Erwärmen von Phosphor mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure.

In neuerer Zeit studierten Rosenheim-Pinsker[3] die Cornesche Reaktion näher und gaben unter anderem eine zu verhältnismäßig günstigen Ausbeuten an Unterphosphorsäure führende Arbeitsweise an.

Die Formulierung der chemischen Vorgänge bei der Corneschen Reaktion wird besonders dadurch erschwert, daß eine ganze Reihe von Reaktionsprodukten auftreten. Offenbar reduziert der Phosphor das Kupfernitrat, wobei die drei genannten Säuren des Phosphors entstehen, während sich das Kupfer teils als Metall, teils als Phosphid ausscheidet. Im Verlauf dieser Vorgänge entweicht Stickoxyd, als Reduktionsprodukt des Ions — NO_3 bildet sich außerdem in geringerer Menge — NH_4.

Da die Reaktion zur Darstellung von Unterphosphorsäure dienen kann, so interessiert uns in erster Linie die Bildungsweise dieses Körpers. In den Vordergrund tritt dabei die Frage, ob hier das Kupfer- oder das NO_3-Ion das Wesentliche ist. Rosenheim-

---

[1] *Journ. Pharm. Chim.* [5] **6**, 323; *Jahresber.* **1882**, 246.

[2] *Ber.* **16** (1883), 749.

[3] *Ber.* **43** (1910), 2003.

Pinsker erhielten sowohl bei Versuchen mit anderen Nitraten als auch bei der Einwirkung der verschiedenen Oxyde des Stickstoffs auf gelben Phosphor keine Unterphosphorsäure und sprechen daher die Vermutung aus, daß hier eine spezifische Wirkung des Kupfer- (bzw. Silber-)Ions vorliege. Zur Klärung der Frage unternahm ich neben Versuchen mit Kupfernitrat solche mit einer Reihe anderer Kupferverbindungen, deren Ergebnisse kurz mitgeteilt seien.

1. Kupfersulfat. Schüttelt man eine heiße Vitriollösung mit Phosphor, so entfärbt sie sich nach kurzer Zeit, während sich Kupfermetall und Phosphid abscheiden. Die klare Lösung enthält Phosphorsäure, Unterphosphorsäure und Schwefelsäure. Neutralisiert man mit Soda und säuert die etwas konzentrierte Flüssigkeit mit wenig Salzsäure an, so scheidet sich beim Erkalten $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$ meist gleichzeitig mit Natriumsulfat ab. Die Entfärbung kann auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, bei genügendem Phosphorüberschuß ist sie nach einigen Stunden beendet. Wir kommen hierauf noch zurück.

2. Kupferchlorür. Schlämmt man diese Verbindung mit heißem Wasser auf und schüttelt mit Phosphor, so bildet sich in reichlicher Menge eine schwarze Kupfer-Phosphorverbindung, vermutlich Phosphür P_2Cu_6, hingegen nur wenig metallisches Kupfer. Aus der mit Soda behandelten Flüssigkeit wurde ähnlich wie bei 1. unterphosphorsaures Salz erhalten.

3. Eine Lösung von ameisensaurem Kupfer kann wie eine solche von Kupfersulfat bereits bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt werden, dabei entsteht ebenfalls Unterphosphorsäure.

4. Auch Kupferoxyd, wie man es zur Elementaranalyse verwendet, wird beim Schütteln mit heißem Wasser und Phosphor leicht zu Metall und Phosphid reduziert; die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Unterphosphorsäure.

5. Behandelt man analog eine bekannte Menge von unterphosphorsaurem Kupfer, so enthält die Reaktionsflüssigkeit, abgesehen von Phosphorsäure, mehr Unterphosphorsäure, als dem angewandten Salz entsprechen, was sich bei Abwesenheit anderer reduzierender Substanzen am einfachsten durch Titration mit Permanganat feststellen läßt; geht man endlich von Kupferphosphat aus, so erhält man auch hier neben viel Phosphorsäure Unterphosphorsäure.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß aus den verschiedenartigsten Kupferverbindungen Unterphosphorsäure zu er-

halten ist, also das Kupferion eine wesentliche Rolle spielt. Charakteristisch ist ferner, daß im Gegensatz zur Nitratreaktion phosphorige Säure nur in so geringer Menge auftritt, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann.

Um einen Einblick in die chemischen Vorgänge bei der Reduktion einer beliebigen Kupferverbindung zu gewinnen, wollen wir die Entfärbung einer Kupfersulfatlösung durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur betrachten, eine Erscheinung, die bereits von STRAUB[1] und CHRISTOMANOS[2] eingehend behandelt wurde. Ersterer fand in der Flüssigkeit freie Schwefelsäure und Phosphorsäure, letzterer gibt auch phosphorige Säure an, Unterphosphorsäure wurde jedoch von keinem der beiden Autoren gefunden.

STRAUB bestimmte das Verhältnis des in Lösung gehenden Phosphors („Phosphatphosphor") zur Menge der vorhandenen Schwefelsäure und fand bei seinen fettgedruckten Versuchen 2a, 4 und 5 1 : 7.6, 1 : 7.5 und 1 : 8.0; ich gelangte zu ganz ähnlichen Werten. Von dem in Lösung befindlichen Phosphor sind jedoch 29—30% in Form von Unterphosphorsäure vorhanden, d. h. der als Phosphorsäure gelöste Phosphor überwiegt den der Unterphosphorsäure etwa um das $2^1/_2$fache, vorausgesetzt, daß die Lösung unmittelbar nach erfolgter Entfärbung untersucht bzw. bei Luftabschluß entfärbt wird. Denkt man sich nun die Bildung der beiden Säuren nach folgenden Gleichungen:

1. $5\,CuSO_4 + P_4 + 8\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + P_2Cu_3 + 2\,Cu + 5\,H_2SO_4$,
2. $4\,CuSO_4 + P_4 + 6\,H_2O = H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu + 4\,H_2SO_4$,

und läßt 1. dem experimentellen Befund entsprechend überwiegen, d. h. 1. fünfmal und 2. zweimal erfolgen, so müßten auf 33 Mol. freie Schwefelsäure 14 P in Lösung gehen, das Verhältnis von $P : H_2SO_4$ ergäbe 1 : 7.5, was mit den analytisch ermittelten Werten sehr gut übereinstimmt.

Das Verhältnis des als Phosphid (von STRAUB Phosphür genannt) vorhandenen Phosphors zur Schwefelsäure würde ebenfalls 1 : 7.5 betragen; STRAUB, der es bestimmte, fand jedoch bei seinen drei genannten Versuchen 1 : 53, 1 : 30 und 1 : 54. Dies macht es wahrscheinlich, daß die Reduktion der Lösung teilweise ohne Phosphidbildung erfolgt:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **35**, 460.
[2] *Z. anorg. Chem.* **41**, 305.

1. $5\,CuSO_4 + P_2 + 8\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 5\,Cu + 5\,H_2SO_4$,
2. $4\,CuSO_4 + P_2 + 6\,H_2O = H_4P_2O_6 + 4\,Cu + 4\,H_2SO_4$.

Das Verhältnis des in Lösung gehenden Phosphors zur Schwefelsäure wird hierdurch nicht berührt.

Es ist wohl kein Grund vorhanden, der die Übertragung der dargelegten Anschauungen auf die Reduktion eines beliebigen Kupfersalzes durch Phosphor verbieten würde. Stets findet sich nach beendeter Reaktion neben Phosphor- und Unterphosphorsäure die freie Säure des betreffenden Salzes vor. Eine Ausnahme macht naturgemäß das Kupferoxyd, da es ja kein Salz ist.

Kehren wir zur Corneschen Nitratreaktion zurück, so läßt sich auch diese trotz scheinbarer Widersprüche in obigem Sinne erklären.

Zunächst erfolgt unter Abscheidung von Metall und Phosphid die Bildung von Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, wobei Salpetersäure frei wird:

1. $5\,Cu(NO_3)_2 + P_4 + 8\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + P_2Cu_3 + 2\,Cu + 10\,HNO_3$,
2. $4\,Cu(NO_3)_2 + P_4 + 6\,H_2O = H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu + 8\,HNO_3$.

Die frei werdende Salpetersäure wirkt jedoch schon im Augenblick ihres Entstehens auf Kupferphosphid und überschüssigen Phosphor ein, dabei bildet sich neben phosphoriger Säure, bei deren Zustandekommen vielleicht auch das Kupfermetall eine Rolle spielt, vorwiegend Phosphorsäure; gleichzeitig entweicht Stickoxyd. Hieraus erklärt es sich, daß im Gegensatz zum Verhalten anderer Kupfersalze hier sehr große Mengen von Phosphorsäure sowie auch ziemlich viel phosphorige Säure auftreten. Von dem nach beendeter Reaktion in Lösung befindlichen Phosphor sind nach meinen Ergebnissen nicht mehr als 7% in Form von Unterphosphorsäure vorhanden, während es z. B. bei Verwendung von Kupfersulfat auch in der Hitze reichlich 20% sind. Auch der Umstand, daß sich im Verlaufe der Corneschen Reaktion meist ein grünlich-weißer Brei ausscheidet, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die entstehenden freien Säuren des Phosphors mit dem noch nicht umgesetzten Teil des Kupfernitrats Salze bilden, welche bei der sofortigen Zerstörung der frei werdenden Salpetersäure, namentlich in konzentrierter Lösung, ausfallen; durch weiteren Phosphor werden die Säuren unter Bildung von Metall und Phosphid wieder frei, bis sich schließlich eine reine wässerige Lösung der verschiedenen Phosphorsäuren ergibt. Daß eine derartige Reaktion in der Tat leicht erfolgt,

beweisen die erwähnten Versuche mit reinem Kupfersubphosphat sowie Kupferphosphat. Sie zeigen ferner, daß dabei nicht nur die an Kupfer gebundenen Säuren des Phosphors frei werden, sondern auch noch Neubildung, und zwar fast ausschließlich von Phosphor- und Unterphosphorsäure stattfindet, wobei wie immer die Phosphorsäure überwiegt. — Alle diese Vorgänge sind als gleichzeitig nebeneinander verlaufend zu denken.

Behandelte ich eine Kupfernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Phosphor, so bedeckte sich dieser wie in einer Sulfatlösung rasch mit Phosphid und Kupfermetall, nach kurzer Zeit entwickelte sich an den Phosphorstücken langsam Stickoxyd. Die Lösung wurde allmählich heller, ließ aber nach einigen Tagen keine Veränderung mehr erkennen; Entfärbung scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erfolgen. In der Lösung fanden sich Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, hingegen phosphorige Säure nur spurenweise; letzteres erklärt sich wohl daraus, daß die frei werdende Salpetersäure auf Phosphor, Kupferphosphid und frisch reduziertes Kupfer in der Kälte anders einwirkt als in der Hitze.

München, Chem. Laboratorium des Mineralog. Instituts der Kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1912.

Natrium-Silberthiosulfat mit Acetylen-Silberacetylid.

Von

Kshitibhushan Bhaduri.[1]

Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Natrium-Silberthiosulfat bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der einige gelbe Teilchen enthielt. Die schwarze Substanz war Silbersulfid. Natriumthiosulfat wurde im Überschuß zu einer Lösung von Silbernitrat gegeben, die Lösung filtriert und mit Acetylen behandelt; man erhielt die gelbe Substanz, aber verunreinigt mit Sulfid.

Das folgende Verfahren erwies sich als das beste: Man setzte allmählich zu einer Lösung von Silbernitrat Ammoniak, bis der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder löste, und dann etwas Natriumthiosulfat. Das so erhaltene Gemisch ist vollkommen klar. Bei dem vorher angegebenen Verfahren bildete sich stets, wenn die beiden Lösungen gemischt wurden, etwas Silbersulfid, aber in diesem Falle fand ein solcher Verlust nicht statt. Es wurde sodann Acetylen eingeleitet, wobei sich ein schöner zitronengelber Niederschlag abschied. Diesen muß man kurze Zeit nach seinem Auftreten abfiltrieren, da beim längeren Durchgehen von Acetylen Silbersulfid gebildet wird. Es fand sich, daß bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beträchtliche Zeit verstrich, bevor ein Niederschlag sich bildete. Die Substanz war in Ammoniak löslich, und daher rührt diese Verzögerung. Man wusch das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknete es bei gewöhnlicher Temperatur (32°) an freier Luft.

Nach dem zuerst angegebenen Verfahren war der Niederschlag so fein, daß er leicht durch jedes gewöhnliche Filter hindurchging, aber nach dem letzteren Verfahren war er körnig.

Die Substanz muß in einem Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt werden, da sie sich selbst durch Spuren von Feuchtigkeit in 6 Stunden zersetzt. Die trockene Substanz war vollkommen beständig. Die feuchte Substanz ging in einen anderen Stoff von

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

ziegelroter Farbe über, der gleichfalls nicht durchaus beständig war. Die Endprodukte waren Silbersulfid neben Natriumsulfat.

Das Natrium des Salzes kann durch andere Metalle ersetzt werden. So hat das Chromsalz eine orange Färbung. Die Substanz war zwar löslich in Ammoniak, aber unlöslich in anderen Alkalien. Sie konnte durch Säuren wieder gefällt werden und bei Anwendung eines Überschusses von diesen löste sie sich. Aus der Lösung schied sich allmählich Silbersulfid aus. Bei Zusatz einer verdünnten Säure zu dem Salz wurden Schwefeldioxyd und Acetylen abgegeben. Das beim Erhitzen der Substanz entwickelte Gas konnte nicht genau gemessen werden, da es sich mit heftiger Explosion zersetzte. Als 0.1913 g des Stoffes mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurden, entwickelten sich 10.23 ccm Gas (gemessen unter Normalbedingungen).

0.3593 g Substanz gaben 0.4395 g AgBr und 0.1954 g $BaSO_4$.
0.4906 g lieferten 0.0197 g Na_2SO_4.

Daraus ergibt sich Ag = 70.1%, S = 7.6%, Na = 1.3%.

Hiernach gelangt man zu der Formel: $2Na_2S_2O_3.7Ag_2S_2O_3.18Ag_2C_2.32C_2H_2$, deren theoretische Werte sind:

$$Ag = 69.8\%,\ S = 7.45\%,\ Na = 1.25\%.$$

0.1136 g der roten Verbindung gaben bei der Analyse: 0.1604 g AgBr und 0.0243 g $BaSO_4$.

Hieraus ergibt sich Ag = 81.2%, S = 3.03%, Na = 1.34%.

Diese Werte führen zu der Formel: $4Ag_2S_2O_3.7Na_2S_2O_3.86Ag_2C_2.13C_2H_2$, wofür die theoretischen Werte sind:

$$Ag = 82.9\%,\ S = 3.01\%,\ Na = 1.37\%.$$

Calcutta, Chemical Laboratory, Presidency College.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1912.

Über die Löslichkeit des Berylliumsulfats in Wasser und Schwefelsäure.

Von

F. Wirth.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Hydrate des Berylliumsulfats sind wir durch die Arbeiten von Parsons[1] sowie von Levi Malvano[2] unterrichtet. Parsons untersuchte die Fähigkeit der Sulfatlösungen Berylliumhydroxyd aufzulösen, Levi Malvano stellte die Existenzbedingungen sowie die Umwandlungspunkte der verschiedenen normalen Hydrate fest. Nach ihm liegt der Umwandlungspunkt des 6-Hydrats in das Bihydrat bei 77.4°, der des 4-Hydrats in das Bihydrat bei 111.5°. Dies geht dann bei 158° in das Monohydrat über.

Levi Malvano hat die Löslichkeit der verschiedenen Hydrate in Wasser bestimmt. Wie schon Ephraim in der neuen Bearbeitung des Gmelin Kraut[3] hervorhob, sind diese Bestimmungen nicht einwandfrei, da der Autor das $BeSO_4.4H_2O$ aus Lösungen gewinnt, welche überschüssige Schwefelsäure enthalten. Die von ihm angeführten Analysen stimmen auch nicht auf $BeSO_4.4H_2O$, für welchen Körper er fälschlich 14.17% BeO, 54.20% SO_3 und 31.63% H_2O berechnet. Levi Malvano findet, daß bei 31° auf 1 Mol $BeSO_4$ 11.18 Mole Wasser kommen. Nach den übrigen Werten kann für 25° auf 1 Mol $BeSO_4$ 11.5 Mole Wasser berechnet werden. Demnach können auf 100 g Wasser 50.78 g $BeSO_4$ und in 100 g Flüssigkeit sollten 33.67 g $BeSO_4$ = 0.3202 Mol Sulfatanhydrid gelöst sein.

Diese Werte entsprechen nach meinen Untersuchungen nicht den Tatsachen. Sie sind viel zu hoch. Ich verwandte zu meinen Bestimmungen reinstes Berylliumsulfat-6-Hydrat, das ich nach Berzelius mehrmals durch Fällen mit Alkohol reinigte. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

---

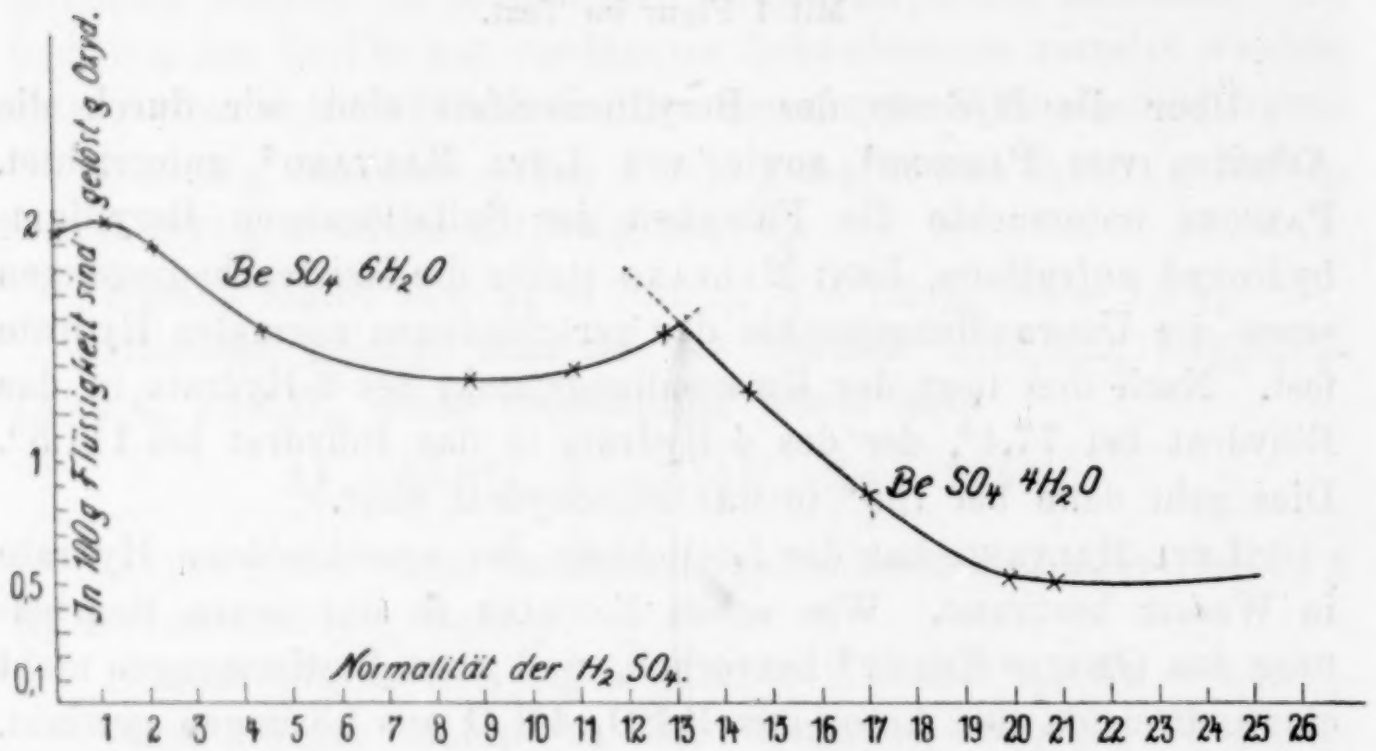
[1] *Z. anorg. Chem.* **40**, 409 und **42**, 250.

[2] *Z. anorg. Chem.* **48**, 451.

[3] II 2, S. 533.

Berechnet für $BeSO_4.6H_2O$:		Gefunden:	
BeO	11.77%	12.19%;	11.99%
SO_3	37.53 „	37.49 „	—
H_2O	50.70 „	50.58 „	—

Zuerst wurde die Löslichkeit des Hexahydrats in Wasser bestimmt. Ich fand, daß bei 25° in 100 g Flüssigkeit 1.96 g BeO = 8.212 g $BeSO_4$ gelöst sind. Eine zweite Löslichkeitsbestimmung, bei der die Temperatur von oben her erreicht wurde, ergab 1.984 g BeO.



Daraus ergibt sich als Mittelwert 1.972 g BeO. Es sind also in 100 g Flüssigkeit 8.262 g $BeSO_4$, d. i. 0.07857 g-Mol Sulfatanhydrid gelöst, nicht 0.3202 Mol, wie sich aus den Werten, die Levi Malvano fand, berechnen läßt.

Über das Verhalten des Hexahydrats zu Schwefelsäure liegen noch keine bestimmten Angaben vor. Wie aus Tabelle und Diagramm hervorgeht, wird die Löslichkeit des Sulfats durch Schwefelsäure nur wenig erniedrigt. Wendet man stärkere Säuren an ($n > 12.5$), so werden die fast durchsichtigen großen Hexahydratkristalle sofort trübe und zerfallen unter Bildung von Tetrahydrat in ein lockeres weißes Kristallpulver, das sich nur sehr schwer absetzt. Die Löslichkeit des Berylliumsulfattetrahydrats $BeSO_4.4H_2O$ wird durch Schwefelsäure stärker beeinflußt. Die Löslichkeit in einer 20-norm. Säure beträgt etwa den vierten Teil der Wasserlöslichkeit. Nachstehende Tabelle gibt die genauen Resultate.

Löslichkeit des Berylliumsulfats in Schwefelsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	Angewandte Säure		In 100 g Flüssigkeit sind gelöst		In 1000 g Flüssigkeit sind gelöst g-Mol Sulfatanhydrid	Bodenkörper
	Normalität	H_2SO_4 %	BeO g	$BeSO_4$ g		
1	Wasser	—	1.96	8.212	0.7809	$BeSO_4.6H_2O$
2	1.1	5.23	2.012	8.429	0.8016	„
3	2.11	9.61	1.896	7.944	0.7554	„
4	4.32	18.70	1.576	6.603	0.6279	„
5	8.7	34.00	1.344	5.631	0.5355	„
6	10.8	40.35	1.378	5.773	0.5490	„
7	12.6	45.51	1.582	6.628	0.6303	„
8	14.5	50.63	1.298	5.438	0.5171	$BeSO_4.4H_2O$
9	16.96	56.59	0.8689	3.640	0.3462	„
10	19.84	63.24	0.5356	2.244	0.2134	„
11	20.78	65.24	0.5078	2.128	0.2023	„
12	24.92	73.64	0.5214	2.185	0.2077	„

Da die Löslichkeitskurve des Aluminiumsulfats in Schwefelsäure ganz anders verläuft, kann das Verhalten des Berylliumsulfats zu Schwefelsäure zur letzten Reinigung dieses Elementes benutzt werden, zumal reine Berylliumverbindungen, sowie reines Berylliummetall[1] auch in der Technik gebraucht werden.

[1] Berylliumnitrat wird z. B. als Härtemittel in der Glühstrumpfindustrie verwandt. Berylliummetall und besonders Legierungen dieses Elementes z. B. mit Wolfram haben gute metallurgische Eigenschaften, lassen sich schmieden und zu Blech aushämmern (Verwendung — auch als Hilfsmetall — zu Fäden und Drähten in elektrischen Lampen).

Charlottenburg, Anorg.-chem. Institut. der kgl. techn. Hochschule zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1912.

Die Löslichkeit des Aluminium- und Eisensulfats in Schwefelsäure.

Von

Fritz Wirth.

Mit 1 Figur im Text.

Von den Sulfaten der dreiwertigen Erden bildet das schwefelsaure Salz der Tonerde das am leichtesten in Wasser lösliche Salz. Als amphoteres Element ist Aluminium nur eine sehr schwache Base; seine wässerigen Salzlösungen unterliegen der Hydrolyse[1] und reagieren sauer. Das Aluminiumhydroxyd ist eine elfmal schwächere Base als Berylliumhydroxyd,[2] jedoch immerhin stärker basisch als das Hydroxyd des Eisens. Die leichte Löslichkeit des Sulfats in Wasser steht mit der Hydrolyse der Sulfatlösungen sowie mit der schwachen Basizität des Oxyds vollkommen im Einklang. Auch von den vierwertigen Elementen ist das hydrolysierende Sulfat der schwachen Base Zirkon besonders leicht in Wasser löslich und die Sulfate der schwachen Basen Erbium und Ytterbium bilden viel leichter lösliche Sulfate als z. B. das stark basische Lanthan. Vergleicht man z. B. Be — Al — Fe, so findet man folgende Gesetzmäßigkeit: Die Hydrolyse nimmt mit steigendem Atomgewicht und fallender Basizität zu und Hand in Hand steigt die Löslichkeit der Sulfate in Wasser. So sind bei 25° in 100 g Flüssigkeit gelöst:

12.01 g Fe_2O_3 = 0.1503 Mol $FeSO_4$
8.303 g Al_2O_3 = 0.0812 „ $Al_2(SO_4)_3$
1.96 g BeO = 0.07809 „ $BeSO_4$.

Die Löslichkeit des Aluminiumsulfats in Wasser steigt mit der Temperatur sehr erheblich an, die letzte Lösungswärme ist also positiv.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiumsulfats in Schwefelsäure ist noch keine systematische Untersuchung angestellt worden. Aus der Arbeit von F. Jeremin[3] über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf wässerige Lösungen der Sul-

[1] Ley, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 199 u. **32**, 132.

[2] Ley, l. c., sowie Haber und van Oordt, *Z. anorg. Chem.* **38**, 377 und **40**, 465.

[3] *Journ. russ. chem. Ges.* [1] **1888**, 468.

fate des Eisens und Aluminiums kann die Löslichkeit dieser Salze in der Säure nicht entnommen werden. BAUD[1] führt bei der Beschreibung der Aluminiumschwefelsäure an, daß 100 Teile einer Mischung von 1 Vol. Säure und 2 Vol. Wasser nur 6.45 Teile Aluminiumsulfat lösen, während nach POGGIALE[2] 100 Teile Wasser bei 20° 106 Teile zu lösen vermögen.

Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Löslichkeit dieses und der Eisensulfate in Schwefelsäure. Anordnung und Durchführung der einzelnen Bestimmungen waren die gleichen wie bei meinen früheren Arbeiten. In nachstehender Tabelle 1 sind die Werte angegeben, wie sie durch Behandlung des Aluminiumsulfats $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration erhalten wurden.

Tabelle 1.

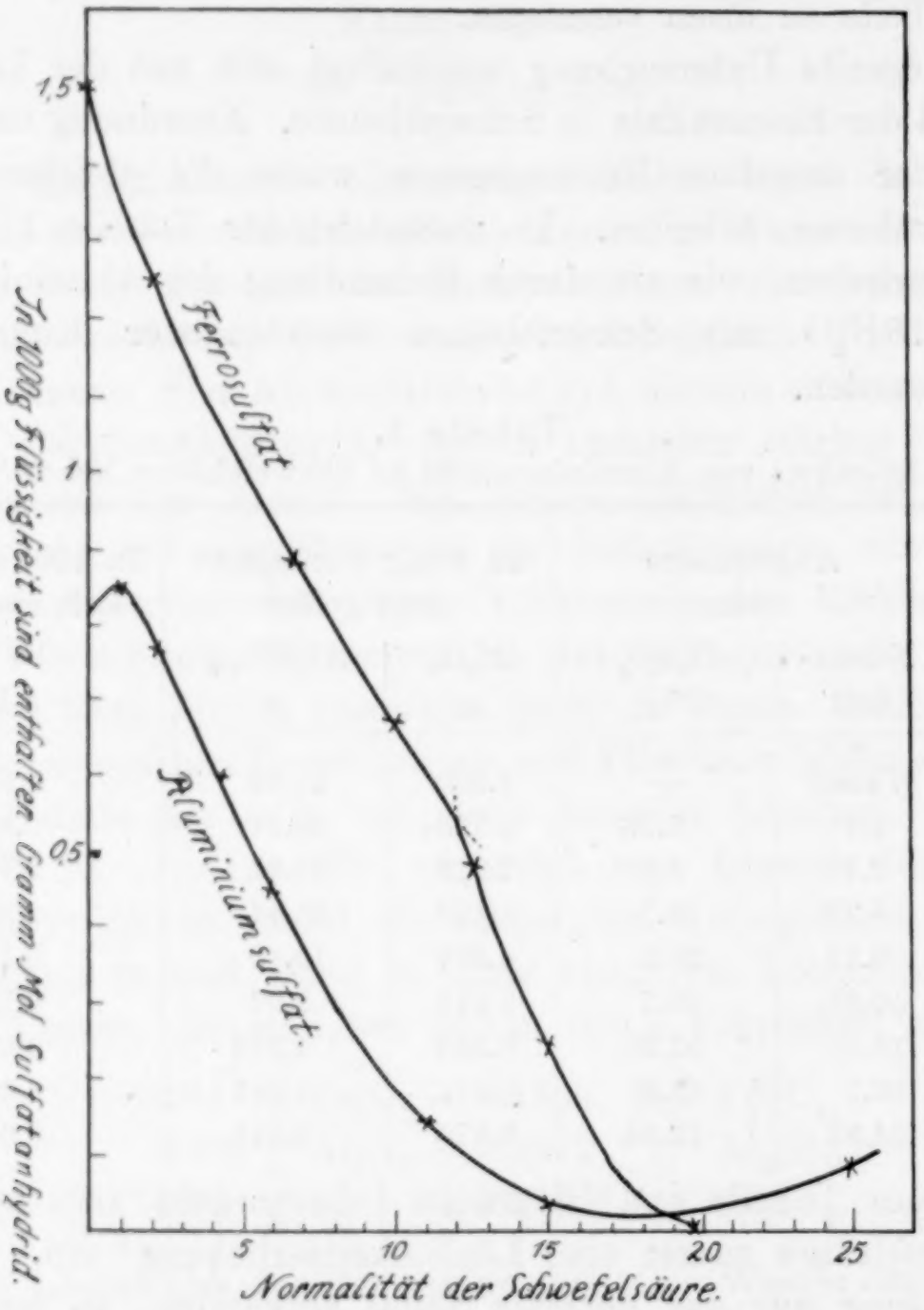
Löslichkeit von Aluminiumsulfat in Schwefelsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	Angewandte Säure		In 100 g Flüssigkeit sind gelöst		In 1000 g Flüssigkeit sind gelöst
	Normalität	H_2SO_4 %	Al_2O_3 g	$Al_2(SO_4)_3$ g	$Al_2(SO_4)_3$ g-Mol
1	Wasser	—	8.303	27.82	0.8124
2	1.1	5.23	8.720	29.21	0.8532
3	2.16	9.9	7.823	26.21	0.7655
4	4.32	18.7	6.100	20.44	0.5969
5	6.17	25.5	4.597	15.40	0.4498
6	10.89	40.7	1.514	5.07	0.1481
7	15.15	52.25	0.363	1.216	0.0355
8	20.1	63.7	0.371	1.243	0.0363
9	24.92	73.64	0.870	2.915	0.0852

Wie aus Tabelle und Diagramm 1 hervorgeht, tritt auf Zusatz von Schwefelsäure zuerst eine Löslichkeitserhöhung[3] ein. Ist dann in der Lösung nur das normale Sulfat vorhanden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure eine ganz enorme Löslichkeitserniedrigung. Bei stärkeren Säuren ($n > 20$) macht sich dann wieder, ohne daß sich der Bodenkörper während der Versuchsdauer von 14 Tagen ändert, eine Löslichkeitserhöhung bemerkbar. Diese Erscheinung hat O. HAUSER[4] beim Zirkonsulfat, der Verfasser[5] beim Lanthan-

[1] *Compt. rend.* **137** (1903), 494.
[2] *Ann. chim. phys.* [3] 8, 467.
[3] Vgl. darüber F. WIRTH, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 195.
[4] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 199.
[5] *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 174.

sulfat bereits beobachtet. Auch FINKH und DOLEZALEK[1] fanden, daß die Löslichkeit von normalem Plumbisulfat auf Zusatz von Schwefelsäure zuerst fällt und bei stärkeren Säuren wieder ansteigt. Sie führten diesen Anstieg auf die Bildung einer komplexen Plumbisulfatschwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2Pb(SO_4)_3$ in der



Lösung zurück, worauf die von K. ELBS und FISCHER[2] dargestellten Doppelsalze $K_2Pb(SO_4)_3$ und $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ hindeuten.

Die von BAUD[3] beschriebene Aluminiumschwefelsäure $Al_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 3H_2O$ tritt erst bei höheren Säurekonzentrationen auf. BAUD gibt an, daß sich kristallisiertes Aluminiumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure löst und daß diese Lösung in der Kälte klar bleibt. Erhitzt man dann einige Minuten, so tritt unter Bildung dieser Säure

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 320.
[2] *Z. f. Elektrochem.* **7** (1900), 343.
[3] l. c.

Erstarrung ein. Dies ist nicht ganz richtig. Auch in der Kälte (bei 20°) erstarrt die Mischung nach ca. 8 Stunden zu einem Kristallbrei. In der Wärme vollzieht sich die Bildung der komplexen Säure nur schneller.

Bodenkörper bei den Versuchen 1—9 war das in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, wovon ich mich durch die Analyse überzeugte.

Da die Tone sowie der Bauxit, der neben 50—60% Al_2O_3 Eisen, Kieselsäure, Titan und Wasser enthält, mit Schwefelsäure von ca. 50—55° Beaumé ($s = 1.53 - s = 1.615$) aufgeschlossen werden, hat die Löslichkeit des Aluminiumsulfats in Schwefelsäure auch für die Technik[1] einige Bedeutung. Für manche Verwendungsarten der Aluminiumsalze ist es unbedingt notwendig, daß sie vollkommen frei von Eisen sind. So würde z. B. die Färberei mit einem eisenhaltigen Material unreine Töne erhalten. Eine Untersuchung der Löslichkeit von Eisensulfat in Schwefelsäure erschien daher nicht nur vom rein wissenschaftlichen Standpunkt aus wünschenswert.

Die Löslichkeit von Eisensulfat in Schwefelsäure.

Nach der Untersuchung von FRÄNKEL[2] existieren drei Hydrate des Ferrosulfats. Das grüne Heptahydrat ist bis 56.6° beständig, das heller grüne 4-Hydrat hat in wässeriger Lösung einen Existenzbereich von 56.6—64.4°. Oberhalb dieser Temperatur tritt das weiße 1-Hydrat $FeSO_4H_2O$ als stabile Modifikation auf. Diese Umwandlungspunkte beziehen sich nur auf die wässerige Lösung; Schwefelsäure erniedrigt die Umwandlungstemperatur ganz erheblich.[3] In der Tat ändert sich der Bodenkörper bei Einwirkung von starker Schwefelsäure ($n > 12.5$) auf $FeSO_4.7H_2O$ und es tritt bei dieser Säurekonzentration das weiße 1-Hydrat schon bei 25° auf. Daß konzentrierte Schwefelsäure auf Heptahydrat entwässernd unter Bildung von $FeSO_4.1H_2O$ einwirkt, hat bereits K. SCHARITZER[4] beobachtet. Dieser Autor stellte auch fest,[5] daß der sogenannte Verstäubungsprozeß des Ferrosulfats, der sich durch Zerfall in ein weißes Pulver kundgibt, auf die Bildung von $FeSO_4.1H_2O$ hinarbeitet. Neben diesem Vorgang, der beim Liegen an der Luft

[1] Vgl. z. B. das D.R.P. 232563 der Chem. Fabrik Griesheim Elektron; *Chem. Centrbl.* **1911** I, 1089.

[2] *Z. anorg. Chem.* **55**, 223.

[3] F. WIRTH, *Z. anorg. Chem.* **76**, 188.

[4] *Zeitschr. f. Mineralogie u. Krystallographie* **37** (1903), 549.

[5] *Zeitschr. f. Mineralogie u. Krystallographie* **30** (1899), 209.

eintritt, ist die Oxydation nur unwesentlich. In der Natur wurde dieses Ferrosulfat neben Römerit beobachtet und führt den mineralogischen Namen Ferropallidit.[1] In nachstehender Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Ferrosulfat in Schwefelsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	Normalität der angewandten Säure	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst Fe_2O_3 g	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst $FeSO_4$ g	In 1000 g Flüssigkeit sind gelöst $FeSO_4$ g-Mol	Bodenkörper
10	Wasser	12.01	22.84	1.503	$FeSO_4.7H_2O$
11	2.25	10.00	19.03	1.252	„
12	6.685	7.046	13.40	0.8824	„
13	10.2	5.414	10.30	0.678	„
14	12.46	3.816	7.26	0.4779	$FeSO_4.1H_2O$
15	15.15	2.110	4.015	0.2643	„
16	19.84	0.08	0.1522	0.01	„

Die Löslichkeitskurve des Ferrosulfats in Schwefelsäure verläuft bis zu einer Säure von 40% H_2SO_4 annähernd parallel zur Aluminiumsulfatkurve. Bei höheren Säurekonzentrationen nähern sich die beiden Kurven, so daß bei einer 20-norm. Säure mehr Aluminium- als Eisensulfat in der Lösung ist. Bei einer solchen Säurekonzentration (50° Beaumé) wird das gesamte Eisensulfat nahezu quantitativ in den Niederschlag gehen. Liegt das Eisen in der Ferriform vor, so ist die Löslichkeit des Sulfats in Schwefelsäure, was die erhaltenen Mengen Eisenoxyd anbetrifft, etwas geringer.

Tabelle 3.

Löslichkeit des Ferrisulfats in Schwefelsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	Normalität der angew. Säure	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst Fe_2O_3, g	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst $Fe_2(SO_4)_3$, g	In 1000 g Flüssigkeit sind gelöst $Fe_2(SO_4)_3$, g-Mol
17	2.25	9.99	25.02	0.6255
18	6.685	5.82	14.58	0.3644
19	19.84	0.02	0.05	0.0125

[1] *Zeitschr. f. Mineralogie u. Krystallographie* **37** (1903), 549.

Berlin, Anorg.-chem. Institut der kgl. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1912.

Über Berylliumchromate.

Von

N. A. Orlow.

In der jüngst erschienenen Arbeit über Berylliumchromate[1] beschreiben B. Bleyer und A. Moormann die Darstellung und einige Eigenschaften der basischen Berylliumchromate.

Dieselben Verbindungen wurden von mir im Jahre 1909[2] untersucht und in dem russischem Journal „Chemiker und Pharmazeut" näher beschrieben. Da aber meine Arbeit in deutschen Zeitschriften nicht referiert wurde, so erlaube ich mir einige Daten daraus mitzuteilen, sowie einige neue Beobachtungen kurz zu beschreiben.

Aus den Lösungen von $Be(OH)_2$ in CrO_3.aq kann man das normale Chromat nicht in fester Form gewinnen. Die Lösungen von K_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 geben mit den Berylliumsalzlösungen gelbe Niederschläge, wobei sich die ursprüngliche gelbe Farbe der Lösung in orangerote umwandelt, wahrscheinlich infolge der Reaktion:

$$BeSO_4 + 2K_2CrO_4 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + Be(OH)_2.$$

Es wurden von mir folgende Chromate analysiert.

1. Chromat aus $BeSO_4$ und K_2CrO_4.

Angew. Substanz = 0.3438, $BaCrO_4$ = 0.1345, BeO = 0.1373, H_2O = 0.1540.

	Gefunden:	Ber. für $9BeO.BeCrO_4.16H_2O$:
BeO	39.94 %	39.19 %
CrO_3	15.42	15.67
H_2O	44.79	45.14

2. Chromat aus $BeSO_4$ und K_2CrO_4.

Angew. Substanz = 0.4845, $BaCrO_4$ = 0.1681, BeO = 0.1748; angew. Substanz = 0.3990, H_2O = 0.2004.

	Gefunden:	Ber. für $9BeO.BeCrO_4.20H_2O$:
BeO	36.08 %	35.21 %
CrO_3	13.66	14.08
H_2O	50.23	50.70

[1] *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 70.

[2] *Chemiker u. Pharmazeut* (russisch), **1909**, Nr. 15.

3. Berylliumchromat, dargestellt durch die Fällung der Lösung von $Be(OH)_2$ in CrO_3.aq mit K_2CrO_4.

Angew. Substanz = 0.4131, $BaCrO_4$ = 0.1411, BeO = 0.1881.

	Gefunden:	Ber. für $12BeO.BeCrO_4.16H_2O$:
BeO	45.53 %	45.58 %
CrO_3	13.46	14.02
H_2O	41.01	40.40

4. Chromat, dargestellt durch die Fällung der Lösung von $Be(OH)_2$ in CrO_3.aq mit Alkohol.

Angew. Substanz = 0.8780, $BaCrO_4$ = 0.4500, BeO = 0.2680.

	Gefunden:	Ber. für $5BeO.BeCrO_4.14H_2O$:
BeO	30.52 %	29.88 %
CrO_3	20.16	19.92
H_2O	49.32	50.20

5. Chromat aus $BeSO_4$ und Na_2CrO_4.

Angew. Substanz = 0.1992, $BaCrO_4$ = 0.0498, BeO = 0.0716.

	Gefunden:	Ber. für $14BeO.BeCrO_4.31H_2O$:
BeO	35.94 %	36.30 %
CrO_3	9.84	9.68
H_2O	54.22	54.01

Die letzt beschriebene Verbindung entspricht dem Chromate $15BeO.CrO_3.12H_2O$, welches von BLEYER und MOORMANN beschrieben und aus $BeCl_2$ und K_2CrO_4 dargestellt wurde.

6. Ein anderes basisches Salz wurde aus $BeSO_4$ und Na_2CrO_4 unter Zugabe von Natriumacetatlösung dargestellt und dann mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur sorgfältig dekantiert. Nach 12 Tagen resultierte fast reines Berylliumhydroxyd mit sehr geringem Gehalt an CrO_3.

7. Bekanntlich gibt eine Alaunlösung mit den Lösungen von K_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 den Niederschlag, der nach FAIRLIE der Formel $Al_2O_3.CrO_3.7H_2O$ entspricht.

Ich stellte das basische Aluminiumchromat aus $Al_2(SO_4)_3$ und Na_2CrO_4 dar und unterwarf es sehr energischer Dekantation; es resultierte nach 20 Tagen ein gelblicher Niederschlag, wobei auch das letzte Waschwasser noch gelblich gefärbt war.

Analyse des Niederschlages ergab folgendes Resultat:

	Gefunden:	Ber. für $12^2/_3 Al_2O_3 . CrO_3 . 6H_2O$:
Al_2O_3	52.17 %	52.27 %
CrO_3	4.19	4.05
H_2O	43.72	43.69

Man kann also mit Recht voraussetzen, daß sämtliche Be- und Al-Chromate in Berührung mit Wasser allmählich in CrO_3 und $Be(OH)_2$, resp. $Al(OH)_3$, zerfallen, ohne Bildung von bestimmten basischen Verbindungen.

Piatigorsk (Rußland).

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1912.

Erklärung zu meiner Abwehr an Herrn Bornemann.

(Z. anorg. Chem., Bd. 78, 1912, S. 269.)

Von

F. Richarz.

Zu Anfang meiner in der Überschrift zitierten Abwehr habe ich, nur um hervorzuheben, daß ich der Angegriffene, nicht der Angreifer sei, folgendes gesagt: „Wenn ich nicht von einem Marburger Kollegen auf diesen Angriff freundlichst aufmerksam gemacht worden wäre, würde mir überhaupt Herrn Bornemanns Arbeit unbekannt geblieben sein."

Herr Bornemann hat nun der Redaktion dieser Zeitschrift erklärt, daß er seinerzeit einen Sonderabdruck der ersten Abhandlung an mich abgesandt habe. Selbstverständlich nehme ich diese Erklärung Herrn Bornemanns an; es muß also seine Sendung auf irgendeine Weise verloren gegangen sein. Dies konnte in der Tat um so leichter vorkommen, da sowohl Herr Bornemann, wie ich gehört habe, als auch ich selbst um jene Zeit mehrfach auf Reisen waren.

Marburg i. H., Physik. Institut der Universität, 17. Dezember 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1912.

Druckfehlerberichtigung zu der Arbeit: „Über das System Zinn und Jod", Z. anorg. Chem. **79**, 223.

S. 223 Fußnote steht: vorangehende lies: nachstehende.

S. 228 Z. 17 v. o. steht: SnJ_2 lies: SnJ_4.

Z. 8 v. u. steht Z. anorg. Chem. **77**, lies: **75**, 258.

Z. 6 v. u. steht ausgefüllt lies: ausgefällt.

Band 79. ***(Schlussheft von Band 79.)*** *Heft 3 u. 4.*

GENERAL LIBRARY
FEB 17 1913
UNIV. OF MICH.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Karlsruhe, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen — in Frankfurt a. M.



Leipzig und Hamburg.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 16. Januar 1913. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Seite

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913. (6. Dezember 1912.) 277

Giuseppe Oddo und Anna Mannessier, Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie und seine Anwendungen. 8. Mitteilung. (9. August 1912.) 281

Arthur Rosenheim, Josua Felix und J. Pinsker, Über Molybdänsäureaquate und einige Polymolybdänate. VII. Mitteilung. (9. November 1912.) 292

G. Jantsch und A. Gränkraut, Über die Salze der seltenen Erden mit den Oxykarbonsäuren. I. Mitteilung. (17. November 1912.) . . 305

G. Hirschfeldt-Hansen, Über einen Zusammenhang zwischen den Atomvolumina der Elemente und ihrer Fähigkeit Komplexverbindungen zu bilden. (16. November 1912.) 322

P. Artmann, Über Uranyljodate. (16. November 1912.) 327

L. Wunder, Über Ultramarinverbindungen. II. Mitteilung. (29. November 1912.) 343

Fritz Tauchert, Über die Bildung von Unterphosphorsäure bei der Corneschen Reaktion. (4. Dezember 1912.) 350

Kshitibhushan Bhaduri, Natrium-Silberthiosulfat mit Acetylen-Silberacetylid. (26. Oktober 1912.) 355

F. Wirth, Über die Löslichkeit des Berylliumsulfats in Wasser und Schwefelsäure. Mit 1 Figur im Text. (17. Dezember 1912.) . . . 357

F. Wirth, Die Löslichkeit des Aluminium- und Eisensulfats in Schwefelsäure. Mit 1 Figur im Text. (17. Dezember 1912.) 360

N. A. Orlow, Über Berylliumchromate. (14. November 1912.) 365

F. Richarz, Erklärung zu meiner Abwehr an Herrn Bornemann. (18. Dezember 1912.) 368

Druckfehlerberichtigung 368

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 78.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 9. Januar 1913):

F. Wirth, Über die Löslichkeit des Berylliumsulfats in Wasser und Schwefelsäure. (17. Dezember 1912.)

F. Wirth, Die Löslichkeit des Aluminium- und Eisensulfats in Schwefelsäure. (17. Dezember 1912.)

A. Smits und K. Endell, Über das System SiO_2. (20. Dezember 1912.)

F. Richarz, Erklärung zu meiner Abwehr an Herrn Bornemann. (18. Dez. 1912.)

K. Mieleitner und H. Steinmetz, Über das Hydrat und das Ammoniakat des Berylliumchlorids. (24. Dezember 1912.)

Philip Lee Blumenthal, Die Darstellung von Selensäure und Natriumselenat zum Gebrauch als Reagenzien bei der Bestimmung des Broms in Haloidsalzen. (27. Dezember 1912.)

Otto Ruff und Walter Martin, Über die Darstellung von Vanadinmetall. Zu der gleichnamigen Arbeit von W. Prandtl u. H. Manz. (30. Dez. 1912.)

Erwin Kittl, Zur Kenntnis des Krystallisationsvermögens von Silikaten. (2. Januar 1913.)

Charles Robert Sanger† und Emile Raymond Riegel, Die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Siliciumtetrachlorid. (2. Januar 1913.)

H. S. van Klooster, Über Wismut-Jodverbindungen. (3. Januar 1913.)

P. Artmann, Nachtrag zu P. Artmann „Über Uranyljodate“. (8. Jan. 1913.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz,
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden mit 10 Pfg. für den 16 seitigen Druckbogen berechnet (angefangene Bogen werden voll berechnet).



Fig. 79.
Berliner Form.

Haldenwanger-Porzellan-
Tiegel
für analyt. Arbeiten — hervorragend widerstandsfähig gegen schroffen Temperaturwechsel
Bezug durch sämtl. Handlungen u. Fabriken chem. Utensilien.



Fig. MF.
Meißner Form.

Es wird gebeten, auf die Fabrikmarke, einen Pfeil, blau unter Glasur, zu achten.

W. Haldenwanger, **Porzellan-Manufaktur, Spandau.**

Paul Bunge

Hamburg. Ottostrasse No. 13

Mechanisches Institut

gegründet 1866.



Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Wagen

empfiehlt seine

Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Wagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen. Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur u. Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.
Weltausstellung Paris 1900: Grand Prix.
Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

Preislisten in drei Sprachen kostenfrei.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Arendt, Grundzüge der Chemie und Mineralogie. 10. Aufl. von Doermer. XVI, 524 S. mit 268 Abb. u. 1 Buntdrucktafel. 1910. geb. M. 4.60.

Arendt, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie. 11. Aufl. von Doermer. VIII, 140 S. mit 144 Abb. u. 1 Buntdrucktafel. 1909. geb. M. 1.60.

Arendt, Technik der Experimentalchemie. 4. Aufl., von Doermer. XXXVI, 1010 S. mit 1075 Abb. 1910. M. 24.—; geb. M. 26.—.

Arnold, Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie. 2. Aufl. VIII, 288 S. mit 4 Abb. 1906. geb. M. 3.75.

Arnold, Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich" und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten. 13. Aufl. XII, 710 S. 1909. geb. M. 7.—.

Durch sein über **6500 Nachweise** enthaltendes Register auch ein vorzügliches, kaum versagendes **Nachschlagebuch.**

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Dritte Auflage in Vorbereitung.

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organ. Verbindungen.

I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Z. Z. vergriffen.

II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) 2. Aufl. VIII, 118 S. mit 20 Abb. und 3 Tafeln. 1909. M. 5.—.

Naturwissenschaftliche Wochenschrift. Heft 2 hat für die Praxis besondere Bedeutung: Die Erkennung der Faserstoffe ist ja hier oft von Wichtigkeit und Verfasser erweitert und vertieft das übliche Prüfungsverfahren für Papier- und Gewebefasern wesentlich. Aber auch die reine Wissenschaft wie die botanische Anatomie, im Speziellen die mikrophysische und mikrochemische Seite derselben kann aus dem Heft mancherlei lernen und Vorteil ziehen.

III. Heft. (Aromatische Amine.) VII, 135 S. mit 77 Abb. 1896. M. 4.50.

IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) V, 129 S. Mit 94 Fig. im Text. 1897. M. 4.50.

Behrens, Mikrochemische Technik. VIII, 68 S. 1900. M. 2.—.

Dennert, Das chemische Praktikum. 4. Aufl. 64 S. 1910. kart. M. 1.20.

Elsner, Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen und Handelsprodukten, bei hygienischen und bakteriologischen Untersuchungen sowie in der gerichtlichen und Fernanalyse. Achte, durchaus umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. XVIII, 1092 Seiten mit 194 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. 1907. M. 20.—; geb. M. 22.—.

Pharmazeutische Zeitung. Das Elsnersche Werk bildet in Wirklichkeit die theoretische Grundlage der meisten unserer Fachgenossen bei dem Studium der Nahrungsmittelchemie und erfreut sich in weitesten Kreisen unbeschränkter Anerkennung.

Harnack, Die Haupttatsachen der Chemie. 3. Aufl. XI, 192 S. 1911. geb. M. 3.50.

van't Hoff, Über die Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert. 18 S. 1900. M. —.80.

van't Hoff, Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie. 17 S. 1898. M. —.60.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.